

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel GUÉRARD

**PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'INSERTION DU LITHIUM
DANS LES CARBONES.**

DEUXIÈME THÈSE : LES CARBURES DES ÉLÉMENTS DES COLONNES Ia et IIa.

Soutenues publiquement le 18 Janvier 1974, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. AUBRY

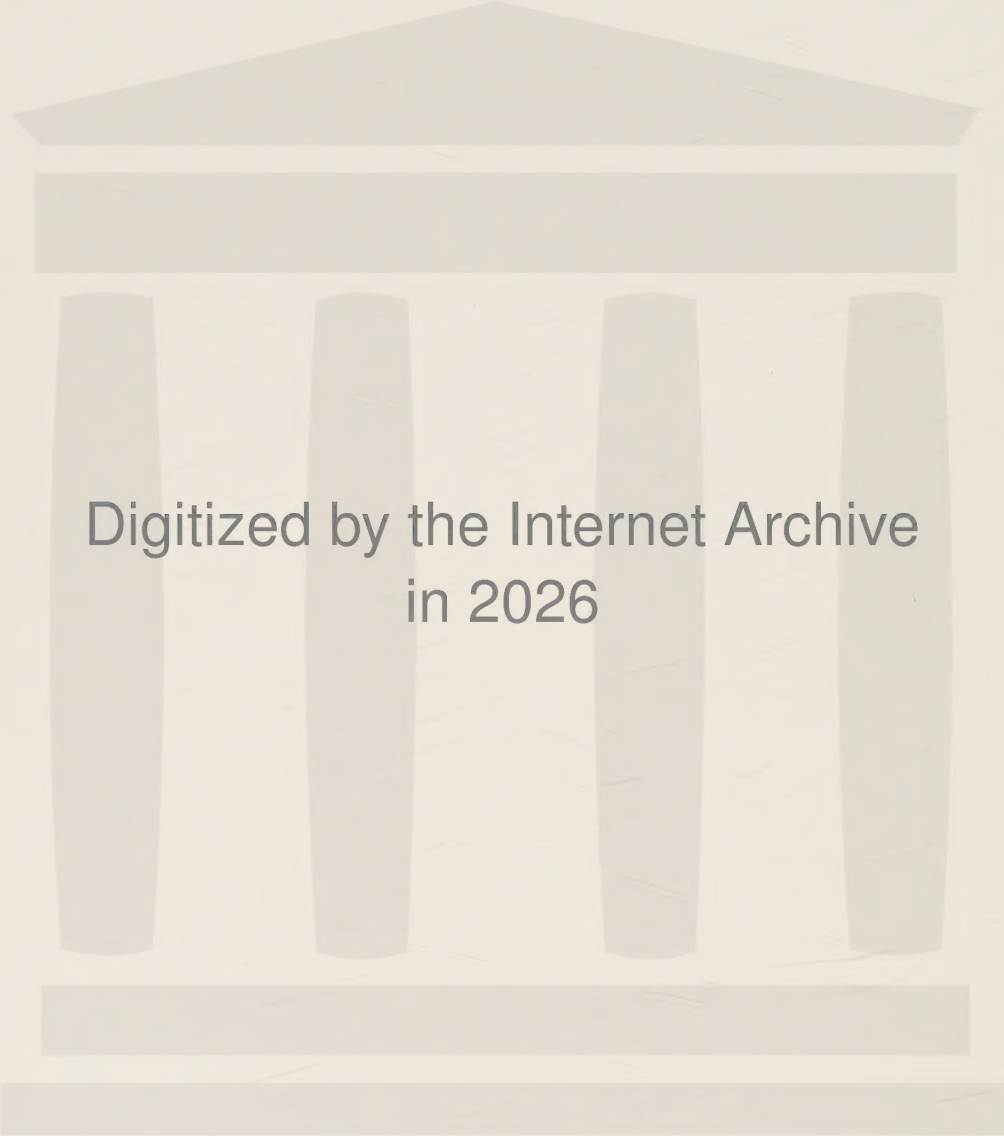
Examineurs : MM. A. HATTERER
A. HEROLD

Invité : M. J. ROUXEL

UDART & CLÉMENT

RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.80.09 - NANCY



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551912_0044

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel GUÉRARD

PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'INSERTION DU LITHIUM
DANS LES CARBONES.

DEUXIÈME THÈSE : LES CARBURES DES ÉLÉMENTS DES COLONNES Ia et IIa.

Soutenues publiquement le 18 Janvier 1974, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. A. HATTERER
A. HEROLD

Invité : M. J. ROUXEL

THÈSES

présentées à

l'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

par

Paul GUÉVARD

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'ÉMISSION DU RAYON
DANS LES CARBONES

DEUXIÈME PARTIE : LES CARBONES DES ÉLÉMENTS DES CARBONES A. B.



Imprimé par la Société d'Éditions Scientifiques

UNIVERSITÉ DE NANCY I
FACULTÉ DES SCIENCES
CHIMIE - NO 500
CHIMIE - NO 500

A Mon Maître, Monsieur le Professeur Albert HEROLD

Hommage respectueux et reconnaissant

A Ma Femme

A Marie-Aude et Sébastien

A Mes Parents

A Mes Amis

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale sous la direction de Monsieur le Professeur A. HEROLD. Que mon Maître trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide constante et efficace qu'il m'a apportée au cours de mes recherches.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Doyen J. AUBRY de me faire l'honneur de présider mon Jury de Thèse.

Je suis heureux de remercier Monsieur le Professeur A. HATTERER d'avoir bien voulu me parrainer auprès du C.N.R.S. et d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur J. ROUXEL de participer à mon Jury.

Mes remerciements s'adressent également à mes camarades de laboratoire :

A. AUBRY	: Cristallographie
B. BACH	: Mesures de conductivité
J. CLEMENT	: Travaux de mécanique
J.P. DECLE	: Microscopie électronique et dessins
P. LAGRANGE	: Propriétés chimiques
M. LELAURAIN	: Rayons X travaux de verre
J.F. MARECHE	: Pycnométrie
A. METROT	: Conseils lors de mes débuts.

Chacun d'eux a accepté de m'aider.

Je n'oublie pas non plus Madame F. ROCHER qui a donné sa forme définitive à ce mémoire, ni le service de reproduction de l'Université de NANCY I qui en a assuré l'impression.

SOMMAIRE

	Page
I - INTRODUCTION - HISTORIQUE DES COMPOSES GRAPHITE-LITHIUM	1
II - PREPARATION DES COMPOSES GRAPHITE-LITHIUM PAR SYNTHESE DIRECTE	4
1 - Action de la vapeur	4
2 - Réactions sous pression	7
III - CARACTERISATION DES PHASES ET DETERMINATION DE LEURS FORMULES	10
1 - Méthodes expérimentales	10
2 - Résultats	16
3 - Discussion	19
IV - ETUDE STRUCTURALE	21
A - TECHNIQUES D'ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE	22
B - DETERMINATION DES STRUCTURES	28
1 - Composé du 1er stade	28
2 - Composés du 2ème stade	38
3 - Composés de stades supérieurs à 2	46
4 - Conclusion	48
V - ACTION DU LITHIUM SUR LES CARBONES IMPARFAITEMENT ORGANISES	50
VI - CARBURE DE LITHIUM	56
VII - RECHERCHES SUR LES SYSTEMES TERNAIRES GRAPHITE-LITHIUM-POTASSIUM	60

VIII - PROPRIETES DES COMPOSES GRAPHITE-LITHIUM	64
IX - RESUME ET CONCLUSION	71
ANNEXES	74

INTRODUCTION

HISTORIQUE DES COMPOSES CARBONE - LITHIUM

En 1896, M. GUNTZ (1) montre que le lithium réagit au rouge sombre avec différentes variétés de carbone pour former le carbure (ou acétylure) Li_2C_2 .

Trente ans plus tard exactement, K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH (2) découvrent l'insertion des métaux alcalins lourds dans le graphite, celle du sodium dans les carbones imparfaitement organisés.

Les premières observations concernant l'insertion du lithium sont faites en 1955 par A. HEROLD (3) qui prépare, par action de sa vapeur sur le graphite, des produits de couleur jaune qui réagissent sur l'eau en dégageant un mélange d'hydrogène et d'acétylène.

En 1959, G.R. HENNIG (4 - 5) conteste la possibilité d'insérer le lithium (*). Se fondant sur des considérations thermodynamiques et un modèle ionique de la liaison des composés lamellaires, il estime que l'insertion du lithium n'est possible qu'en présence de tiers corps : oxygène ou hydrogène.

La diminution de stabilité des composés graphite - métaux

(*) Annexe 1 : Discussion de l'hypothèse de HENNIG

alcalins du césium au potassium et la non - insertion du sodium dans le graphite, établie par A. METROT (6) semblent confirmer ses vues.

Cependant, les recherches sont reprises au laboratoire. Au cours d'une brève étude (7) M. CATTE retrouve les produits colorés déjà décrits et montre par les rayons X qu'ils contiennent des composés d'insertion.

Nous entreprenons à partir de 1964, l'étude méthodique des produits de la réaction du graphite avec la vapeur de lithium.

Les premiers résultats sont communiqués à la réunion de septembre 1965 du Groupe Français d'Etude des Carbones et publiés peu après (8).

La même année, R. JUZA et V. WEHLE (9) décrivent dans une courte note, trois composés d'insertion. La méthode de préparation utilisée conduit, comme la notre, à des mélanges de phases, souvent associées à du carbure.

L'accord est complet sur la formule du composé LiC_6 , de couleur jaune, du 1er stade, mais non sur les composés de stades supérieurs.

En 1972, les perfectionnements apportés à la préparation par réaction du graphite avec la vapeur et la mise au point d'une méthode fondée sur la compression de lithium et de graphite divisés (10) permettent d'obtenir des phases pures et d'établir le caractère non stoechiométrique des composés de stade supérieur et d'en fixer le domaine d'homogénéité.

Dans le même temps, l'étude structurale sur des échantillons obtenus à partir de graphite pyrolytique et de cristaux uniques (11) se poursuit et les propriétés chimiques des composés graphite - lithium. Enfin, l'insertion du lithium dans les carbones imparfaitement organisés, y compris les carbones durs, est mise en évidence (12).

Parallèlement aux recherches sur la synthèse directe des composés graphite - lithium, l'insertion de cet élément a été réalisé à partir de solutions :

W. RUDORFF (13) (1954) : ammoniac liquide

O. RÜBISCH (14) (1956) : méthylamine

L. BONNETAIN et ses collaborateurs (15, 16, 17) (de 1965 à 1969) : solutions dans le tétrahydrofurane de naphthalène - lithium ou de diphényl - lithium

R. SETTON (18) (1968) : hexaméthylphosphoramide

J. GOLE, CO-MINH-DUC (19, 20) (1972) : diméthoxyéthane.

Dans tous ces cas, les produits d'insertion sont des ternaires contenant du métal solvaté dont il n'a pas été possible d'éliminer le solvant.

La synthèse directe conserve tout son intérêt et justifie les efforts que nous lui avons consacrés.

PREPARATION DES COMPOSES GRAPHITE - LITHIUM

PAR SYNTHÈSE DIRECTE

Le lithium liquide réagit difficilement avec le graphite, vraisemblablement en raison de la difficulté de mouillage.

On a donc procédé, soit par action de la vapeur quasi-saturante, soit par compression de lithium et de graphite divisés, suivie ou non de recuit.

1 - ACTION DE LA VAPEUR

1 - 1 - Généralités

Une température de réaction inférieure à 450°C est imposée par les risques de formation du carbure Li_2C_2 . Cependant, même à cette température, la tension de vapeur du lithium reste très faible : elle est environ 10^4 fois plus petite que celle du potassium (*voir annexe 2*).

Le lithium est très corrosif vis-à-vis d'un grand nombre de matériaux, en particulier le verre et la silice.

Les appareils en verre doivent comporter une enceinte métallique (*en général l'acier inoxydable*) dans laquelle s'effectue la réaction.

Seuls les métaux réfractaires (W, Mo ...) offrent en effet

une bonne résistance à des températures dépassant 400°C.

1 - 2 - Appareillage

1 - 2 - 1 - Appareil rotatif (Figure 1)

Il a été conçu de façon à homogénéiser les produits : au cours de la réaction, il tourne de façon à exposer régulièrement les particules de graphite à la vapeur de métal.

Le tube - laboratoire est un cylindre d'acier inoxydable fermé à une extrémité et séparé en deux compartiments par une cloison perforée. Le lithium est introduit dans la moitié fermée du tube, le graphite dans la partie ouverte. L'ensemble est disposé à l'intérieur d'un tube de pyrex, relié à une station de vide pendant le dégazage.

Après celui-ci, l'extrémité ouverte du tube métallique est obturée par déplacement d'un bouchon en acier doux, à l'aide d'un aimant extérieur.

Cet appareil a marqué un progrès sur l'appareillage fixe précédemment employé et a permis d'identifier les principaux composés d'insertion ; mais les résultats restaient irréguliers du fait de l'étanchéité imparfaite du bouchon métallique qui laissait fuir la vapeur de lithium.

Malgré de nombreuses améliorations, il n'a pas été possible de préparer ainsi des phases pures.

1 - 2 - 2 - Appareil à joint de métal solidifié (Figure 2)

Cet appareil, entièrement métallique, mis au point par A. METROT (6) pour l'étude des systèmes carbones - sodium, n'a pas donné de résultats plus favorables, sans doute en raison de la température trop basse du lithium, imposée par la nécessité d'obtenir un joint solidifié.

1 - 2 - 3 - Tubes scellés

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des tubes scellés en cuivre, fermés par "queusotage" et placés dans une enceinte en pyrex maintenue sous vide.

Les tubes de cuivre se comportent bien malgré l'existence d'un alliage, à 37 % de lithium, fusible à 350°C : celui-ci paraît se former de façon très lente.

Le lithium et le graphite sont maintenus à une température de 400°C pendant 24 heures dans le tube de cuivre.

Cette méthode permet d'obtenir commodément de petites quantités (250 milligrammes) de composé du 1er stade pur. Il n'a pas été possible de préparer de composés de stades supérieurs par réglage de la différence de température entre graphite et lithium.

Pour la valeur maximale de cet écart de températures compatible avec la formation de composés d'insertion (*soit 370°C pour que le lithium ait une tension de vapeur suffisante et 450°C pour que la carburation soit assez faible*), il ne se forme que le composé du 1er stade (*et du carbure si la réaction se prolonge au-delà de 48 H*). Si on augmente la température du graphite, il commence à apparaître des composés plus pauvres en lithium, ainsi que du carbure, mais il se forme également une grande quantité de phase du 1er stade.

Mode opératoire

Un tube en cuivre, de diamètre extérieur 10 millimètres, fermé puis brasé à l'argent à une extrémité est soudé à l'étain sur un rodage métallique.

Le lithium est introduit sous boîte à gants à circulation d'argon. Le tube, fermé par un ensemble rodages - robinets est sorti de la boîte à gants puis relié à une station de vide. Le lithium est dégazé par chauffage sous vide à 600°C.

L'ensemble est réintroduit dans la boîte à gants puis le graphite (*préalablement dégazé pendant 24 H à 1000°C dans un tube en silice*) est introduit.

Le tout est de nouveau dégazé sous vide.

Le tube est alors "queusoté" à 10 centimètres de son extrémité brasée et le graphite ramené vers l'extrémité queusotée.

La "bombe" est introduite dans un tube en pyrex horizontal relié à la station de vide, puis chauffée à 400°C pendant 24 H.

La récupération des produits de réaction se fait en boîte à gants par ouverture du tube à l'aide d'un "coupe-tube" à molette qui évite toute pollution du produit par de la limaille.

Dans certains essais (*préparation du carbure*) nécessitant une température supérieure à 450°C, l'acier inoxydable a été préféré au cuivre.

La marche des manipulations reste à peu près la même.

Le tube fermé par soudure à l'arc sous argon n'est plus queusoté, mais pressé à deux endroits. Il n'est pas coupé et le tube protecteur en pyrex n'est plus nécessaire : les risques de fuites restent limités aux endroits de pressage.

Remarque

Le "queusotage" d'un tube en cuivre de diamètre 8 - 10 millimètres assure une bonne étanchéité à la température ambiante ; ainsi qu'il est facile de le vérifier sur l'autre partie du tube. Cette fermeture résiste rarement au chauffage, de même que les deux pressages sur les tubes d'acier inoxydable. Cependant les fuites restent très faibles et ne perturbent pas la réaction : dans le cas des tubes de cuivre contenus dans le pyrex, on n'assiste pas à une attaque importante de celui-ci.

Porte-échantillon

Pour la préparation de composés à partir de cristaux de très petite taille, ceux-ci sont contenus dans un panier réalisé par soudure à l'arc sous courant d'argon de reps d'acier inoxydable (*mailles d'environ 40 μ*).

2 - REACTIONS SOUS PRESSION

L'appareil est décrit sur la figure 3.

Il se compose d'une presse à vis de poussée maximale 5 tonnes et d'un moule en trois parties :

- un cylindre creux de diamètre intérieur 6 millimètres en acier (*), traité à 180 kg/mm²

(*) Acier "Holto Spécial" M

- un piston en acier à coupe rapide (*) traité à 250 kg/mm^2 , de diamètre 6 millimètres ($S \# 27 \text{ mm}^2$) coulissant dans le cylindre avec un jeu de quelques centièmes de millimètre

- un contre - piston également en acier à coupe rapide.

La pression maximale exercée sur l'échantillon est d'environ 20 t/cm^2 (20 kbars).

Le mélange de poudres (**), ainsi que le pastillage sont réalisés en boîte à gants.

La pastille, démoulée, est placée dans une nacelle en acier inoxydable à l'intérieur d'un tube en pyrex fermé par un robinet muni d'un rodage. Après sortie de la boîte à gants, on fait le vide dans le tube qui est ensuite placé dans un four à 200°C pendant 24 H.

La pastille est récupérée puis broyée dans la boîte à gants. Une partie est placée dans une cellule étanche en aluminium pour l'analyse enthalpique différentielle afin de vérifier si la réaction a été complète (*mise en évidence de métal libre*).

Le recuit de la pastille peut être effectué sous vide ou sous pression réduite d'argon (200 à 300 torrs) avec des résultats identiques : la réaction ne se fait donc pas par l'intermédiaire de la vapeur de lithium dont la tension est d'ailleurs très faible à cette température.

Remarques

1 - La réaction qui débute par une invasion rapide mais

(*) Acier Klunsen SC

(**) Lithium en poudre préparé par le CEA selon une méthode relative au sodium (procédé Virgil L. HANSLEY. Brevet américain n° 2 394 608) adapté au cas du lithium
Granulométrie : 160μ ; analyse type du fabricant : O_2 : 1% en poids ; C , N_2 : 0.1% ; Ca , Na : < 100 ppm ; K : 50 ppm

partielle de tous les intervalles entre plans graphitiques se poursuit beaucoup plus lentement par la saturation progressive de ces intervalles.

Ce phénomène sera étudié en détail à propos de l'insertion dans les carbones imparfaitement organisés.

2 - Cette méthode permet de préparer des quantités assez importantes de composés d'insertion : 1.5 à 2 g par manipulation.

C'est de plus une méthode assez rapide. C'est la seule qui nous ait permis de préparer des composés de stade supérieur à un de façon reproductible.

Elle n'est bien sûr applicable qu'à des poudres ou à des échantillons résistants (*PGCCL et carbones vitreux*).

CARACTERISATION DES PHASES ET DETERMINATION

DE LEURS FORMULES

1 - METHODES EXPERIMENTALES

Les méthodes de préparation décrites précédemment conduisent souvent à des mélanges de phases :

- composés d'insertion, carbure et parfois graphite lorsqu'on fait agir la vapeur de lithium
- composés d'insertion, lithium libre et éventuellement graphite lorsqu'on procède par compression de poudres.

La caractérisation des diverses phases et l'établissement de leurs formules reposent sur :

- l'observation directe (*coloration*)
- l'analyse enthalpique
- l'analyse chimique
- les rayons X

1 - 1 - La coloration jaune - laiton du composé de stade 1,
la coloration bleue des composés de stade 2 permettent une évaluation sommaire des phases présentes dans un produit.

La couleur pourpre assez fréquente et longtemps attribuée à une phase pure correspond à un mélange des stades 1 et 2.

La présence d'une quantité importante de carbure se traduit par un ternissement assez net des couleurs qui, habituellement ont un reflet métallique.

1 - 2 - Analyse enthalpique

Elle sert essentiellement à doser le métal libre, peu visible aux Rayons X en raison du faible coefficient de diffusion atomique du lithium.

Les mesures sont faites sur l'analyseur enthalpique Perkin Elmer (DSC 1B).

La chaleur de fusion du lithium est très importante : 108 calories par gramme de métal.

Les conditions opératoires sont : 8 mcal pour toute l'échelle; montée en température : 8°C par minute. La masse moyenne d'un échantillon est de 10 milligrammes environ.

Des essais préliminaires faits sur le métal pur donnent des valeurs variant de 80 à 100 calories par gramme pour une température de fusion de 180°C.

En présence de composés d'insertion, le dosage de l'excès de métal est imparfait : le signal de début de fusion varie de 183 à 186°C et les quantités évaluées de métal sont en général nettement inférieures au poids réel de lithium excédentaire.

Ceci rejoint des observations faites à propos du système graphite - potassium où, en raison de phénomènes superficiels, la chaleur de fusion du métal est grandement perturbée par la présence de graphite (21). Or, la tension superficielle du lithium est environ 4 fois plus importante que celle du potassium (22).

L'analyse enthalpique doit donc être considérée comme une méthode semi-quantitative dont l'intérêt principal est de vérifier

l'absence de métal libre.

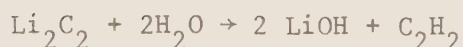
1 - 3 - Analyse chimique (Figure 4)

Elle utilise l'action de l'eau sur le produit préalablement pesé en boîte à gants.

Les composés d'insertion donnent de l'hydrogène :



Le carbure qui les accompagne fréquemment dégage de l'acétylène :



Ce gaz est retenu dans un piège à air liquide pendant que l'hydrogène est pompé à l'aide d'une trompe à chute de mercure et son volume mesuré.

Le piège est ensuite porté à la température de la carbo-
glace et l'acétylène, débarrassé d'eau, est récupéré à son tour.

Le résultat des mesures gazométriques est recoupé par le dosage acidimétrique de la solution additionnée du résidu solide, préalablement calciné à 600°C pendant 24 H. Cette acidimétrie fournit la quantité totale de lithium engagé.

Le dosage est effectué en retour par de la potasse titrée après neutralisation par un excès d'acide sulfurique. Ce mode est rendu indispensable par la formation, dans le creuset de calcination, d'un verre de carbonate Li_2CO_3 très peu soluble dans l'eau et lentement dissous en présence d'un excès d'acide.

En général, le recouplement entre analyse gazométrique et acidimétrique est bon : l'écart maximal est d'environ 2%. Cette concordance prouve que les composés d'insertion ne sont pas des ternaires graphite - lithium - hydrogène et ne comportent pas de lithium combiné (*oxyde ou nitrure*).

L'analyse chimique permet de déterminer le rapport atomique global $\frac{C}{Li}$ des composés d'insertion donc, pour une phase pure, sa formule chimique.

L'appareillage et la méthode d'analyse précédemment décrits ont servi au dosage du lithium métallique, en particulier du lithium en poudre dont la granulométrie favorise la dégradation et empêche toute purification (*par élimination de la couche superficielle*).

Le poids de lithium métal et d'azote sont calculés à partir des volumes d'hydrogène et d'ammoniac dégazés. L'oxygène est déduit par différence, cependant, pour maintenir l'accord entre gaz recueillis et acidimétrie, il faut admettre que l'oxyde est formé à la fois de Li_2O_2 et de Li_2O (*il y a peut-être en outre des traces d'hydroxyde*).

Nos résultats : Li : 98.5%, O_2 : 1%, N_2 : 0.5% en poids concordent avec l'analyse type donnée par le fabricant et un dosage effectué par un autre laboratoire (*).

1 - 4 - Analyse quantitative aux rayons X

Les composés lamellaires du graphite sont formés d'un empilement de feuillets carbonés et de couches insérées.

Cet empilement est le plus souvent périodique : on distingue ainsi des composés de "stades" 1, 2... n suivant que deux couches de réactif inséré sont séparés par 1, 2... n feuillets carbonés (Figure 5).

Les couches de carbone conservent sensiblement leur écartement normal de 3.35 Å, la distance interplanaire d_1 entre deux feuillets encadrant une couche insérée dépend de la nature du réactif.

(*) Dosage d'oxygène : 0.5% par la méthode de Karl FISCHER effectué par Monsieur B. DUMAS, S.N.P.E. - 91 - VERT-LE-PETIT

Composition chimique, stade et distance interplanaire suffisent en général à caractériser un composé lamellaire.

Les réflexions les plus intenses de diagrammes X sont précisément les réflexions sur les plans parallèles aux feuillets.

Elles fournissent, à un facteur entier près, la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ normal au plan des feuillets. D'après ce qui a été dit plus haut, la période d'identité I_{c_n} d'un composé de stade n vaut :

$$I_{c_n}^{\square}(\text{\AA}) = d_i + (n - 1) 3.35$$

La grandeur d_i , ou encore I_{c_1} est connue pour les alcalins autres que le lithium, ce qui permet de prévoir approximativement la valeur relative à ce métal. Les courbes de la figure 6 donnent une valeur comprise entre 3.63 et 3.73 Å.

Précisément, au composé jaune le plus riche en métal correspond une période d'identité de 3.70 Å, ce qui amène à le considérer comme un composé du 1er stade et permet le calcul des périodes d'identité des autres phases.

Il est alors possible de caractériser les diverses phases présentes dans un mélange.

La détermination des formules de composés à partir des diagrammes de mélanges implique l'évaluation des proportions des divers constituants : ceci suppose la comparaison des intensités des raies de ces phases.

Le tableau 1 donne les positions angulaires et les facteurs de structure des principales réflexions 001 de chaque stade.

Il montre, que pour un composé de stade n, la réflexion la plus intense est 00n. Ces réflexions sont assez proches mais néanmoins séparables.

Stade 1				Stade 2				Stade 3				Graphite				
001	d(A) ²	θ(Cu)	θ(Mo)	F ² ₀₀₁	001	d(A) ²	θ(Cu)	θ(Mo)	F ² ₀₀₁	001	d(A) ²	θ(Cu)	θ(Mo)	F ² ₀₀₁	d(A) ²	I(Cu)
001	3.70	12.02	5.50	100	001	7.05	6.27	3.24	0.65	001	10.40	4.25	1.95	0.2	33.354	100
					002	3.525	12.63	5.77	100	003	3.467	12.83	5.87	100		
					003	2.35	19.13	8.68	3.8	004	2.60	17.23	7.84	6.2		
002	1.85	24.60	11.05	60	004	1.762	25.92	11.61	51.5	005	2.08	21.73	9.82	3.9	1.676	7.5
					005	1.41	33.12	14.57	3.9	007	1.486	33.23	13.78	3.7		
					008	1.30	36.33	15.83	0.2	009	1.155	41.82	17.88	25		
003	1.233	38.65	16.71	25	006	1.175	40.96	17.56	19	0010	1.04	47.78	19.94	10	1.116	2
					007	1.007	49.90	20.62	5	0011	0.912	57.63	22.88	3		
					008	0.881	60.97	23.74	15	0012	0.836	67.13	25.10	9.5		
004	0.925	56.38	22.54	29	007	1.007	49.90	20.62	5	0011	0.912	57.63	22.88	3	1.116	2
					008	0.881	60.97	23.74	15	0012	0.836	67.13	25.10	9.5		

TABLEAU 1 - RATES 001 DES COMPOSES GRAPHITE - LITHIUM DE STADE 1 - 2 - 3

En raison du faible coefficient de diffusion atomique du lithium et de sa teneur dans les produits à étudier, le calcul peut être fait, en première approximation, en tenant compte des seuls plans graphitiques. L'intensité des raies $00n$, $00n+1..$ est proportionnelle aux quantités d'atomes de carbone appartenant aux composés de stades n , $n + 1...$ présents dans un mélange.

Le calcul rigoureux (voir annexe 3) montre que cette approximation entraîne une erreur maximale d'environ 5% avec une anticathode de cuivre et 8% avec le molybdène.

2 - RESULTATS

Ils figurent aux tableaux 2 (*phases pures*) et 3 (*mélanges de phases*).

Par comparaison entre la valeur du rapport $\frac{C}{Li}$ obtenue par l'analyse chimique et celle des intensités de la raie $00n$ de chaque phase en présence, il est possible, en principe, de déterminer la formule de chaque composé d'insertion.

En réalité, on ne peut connaître, par cette méthode, que la composition LiC_6 de la phase du 1er stade.

En effet, ainsi qu'on peut le voir dès le tableau 2, les composés de stade $n > 1$ ne sont pas stoechiométriques.

Dans le tableau 3 figurent les résultats d'analyses de quelques mélanges. Dans la dernière colonne de ce tableau se trouve la formule du composé de stade 2 telle qu'on peut la calculer d'après les diagrammes de rayons X et en admettant constante et égale à LiC_6 la composition du 1er stade.

Remarque

Nous avons préparé par action de la vapeur et complètement analysé environ 150 mélanges de phases. Le critère de choix permettant de limiter le nombre des données est le moins subjectif possible :

Produits préparés par action de la vapeur de lithium

	masse (mg) échantillon	Li inséré (10^{-3} at.g)	Li carbure (10^{-3} at.g)	C insertion (10^{-3} at.g)	$\frac{C}{Li}$ (at.)
1er stade	230.5	3.08	-	17.4	5.6
	210.5	2.575	0.304	15	6.04
	231	2.82	-	17.8	6.1
	235.2	2.67	-	18	6.76*
2e stade	265	1.21	-	18.6	15.3
	496.5	2.435	0.38	39.4	16.1
	317.5	1.12	-	25.6	22.8
	349.5	1.18	0.3	27.17	23
	321	1.08	0.43	25.43	25.2
3e stade	443	1.59	3.85	29.9	18.8
	850	2.875	0.29	68.7	23.9
	281	0.862	0.21	22.66	26.3
	294.3	0.715	0.138	23.7	33.2
4e stade	34.7	0.772	-	24.47	36.8

(*) Traces de 2ème stade

Produits préparés par compression de poudres

	masse (mg) échantillon	Li inséré (10^{-3} at.g)	Li libre (DSC)	C insertion (10^{-3} at.g)	$\frac{C}{Li}$ (at.)
1er stade	120.5	1.87	+	8.7	4.7
	179	2.3	-	13.6	5.9
2e stade	141	0.95	-	11.25	11.84
	212.5	1.15	-	16.85	14.6
	239.5	1.005	-	19.38	19.3
	168.5	0.675	-	13.57	20.1
	260.5	1.125	-	21.07	20.1
3e stade	533	1.77	-	43.4	24.4
	177.5	0.51	-	14.46	28.3
4e stade	328.5	0.617	-	27.05	43.8

TABLEAU 2 - RESULTATS DES ANALYSES DE PHASES PURES

Produits préparés par action de la vapeur

Stades	N°	masse (mg)	Li inséré (10 ⁻³ at.g)	Li carbure (10 ⁻³ at.g)	C insertion (10 ⁻³ at.g)	$\frac{C}{Li}$ at.	2e stade
1 + 2	1	108.5	1.22	-	7.7	6.3	11.7
	2	166	1.855	0.06	12.6	6.5	12.1
	3	329	3.615	0.114	24.9	6.8	11.9
	4	134.4	1.345	0.23	9.8	7.5	12.2
	5	340	2.96	-	23	7.7	12.3
	6	302	2.3	1.39	21.6	9.4	14.9
	7	426	3.12	0.84	31.4	10	13
	8	639.5	4.61	1.075	48.9	10.6	17.7
	9	426	2.855	0.487	33	11.6	14.3
	10	499	3	3.31	36.1	12.1	17.8
	11	96.5	0.6	0.01	7.3	12.2	19.5
	12	603.8	3.37	0.254	44	13.1	28
	13	74.3	0.247	1.635	3.3	13.3	25.8
	14	420.5	2.44	-	33.6	13.7	28.5
	15	66	0.304	0.29	4.86	16	24.8
2 + 3	16	280	1.107	-	23.4	20.2	
	17	475	1.672	0.166	37.5	22	
	18	711	2.46	0.58	56.9	23.1	
	19	387	1.23	0.05	31.3	24.3	
	20	486.5	1.21	0.25	39.4	32.6	
3 + 4	21	204.5	0.463	-	16.6	35.8	

Produits préparés par compression de poudres

Stades		masse (mg)	Li inséré (10 ⁻³ at.g)	Li libre (DSC)	C insertion (10 ⁻³ at.g)	$\frac{C}{Li}$ (at)	2e stade
1 + 2	1	278	3.39	+	21.1	6.2	7
	2	145.5	1.69	-	11.16	6.6	14.4
	3	277.5	3.24	+	21.2	6.64	8.3
	4	297.5	3.29	-	22.8	7	18
	5	219	2.29	-	16.7	7.4	14.7
	6	293.5	2.99	-	22.7	7.5	14.5
	7	231	1.9	-	17	8.94	12.3
	8	345	2.06	-	27.5	13.3	16.1
2 + 3	9	280	1.11	-	22.7	20.5	
	10	310.8	0.99	-	24.57	24.7	

TABLEAU 3 - RESULTATS DES ANALYSES DE MELANGES DE PHASES

ont été retenues les analyses effectuées au cours d'une seule année.

Les résultats d'analyses des produits préparés par compression de poudres figurent dans la partie inférieure des tableaux.

3 - DISCUSSION

3 - 1 - Le composé jaune - laiton du 1er stade

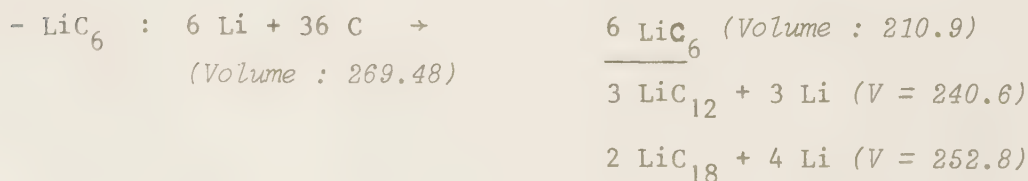
semble bien avoir une composition stoechiométrique correspondant à la formule LiC_6 . Comme on le verra plus loin, cette formule s'accorde avec une disposition hexagonale compacte des atomes métalliques dite structure "hexale" (Fig. 5).

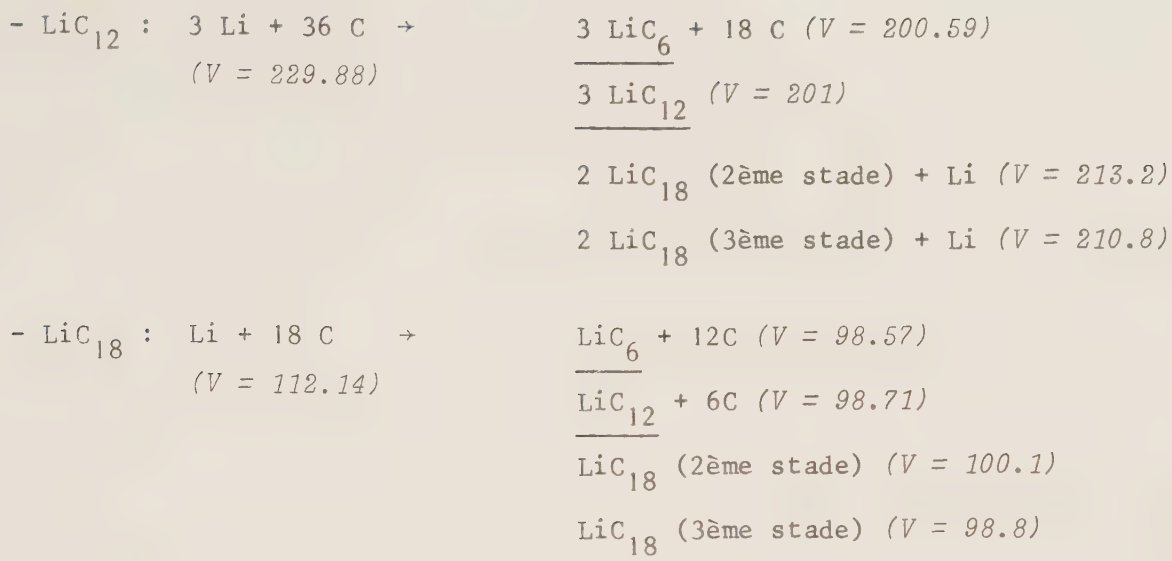
3 - 2 - Les composés de stade 2, 3 ... de type hexal se-
raient formulés LiC_{12} , LiC_{18} ...

En fait, ces formules fixent la teneur maximale en métal des composés de stade supérieur à 1. Mais ceux-ci présentent des écarts à la stoechiométrie très importants: le rapport $\frac{\text{C}}{\text{Li}}$ peut même dépasser les valeurs 24, 36 ... correspondant aux formules dites dodécales des composés des alcalins lourds.

3 - 3 - Le mode de préparation

n'influe pas sur le produit final, même lorsqu'il y a des composés de stade supérieur à 1. La compression pouvait en effet favoriser la formation du composé le plus dense. Dans les trois exemples suivants, le composé souligné devrait se former préférentiellement sous pression :





Dans le premier cas, où pourtant les différences de volume sont importantes, la compression à froid conduit à un mélange de stades 1 et 2 et de métal. Il est nécessaire de chauffer pour obtenir le stade 1 pur. A fortiori, lorsque les différences de volume sont faibles, la pression ne saurait conduire exclusivement à la phase la plus dense.

ETUDE STRUCTURALE

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, les rayons X ont permis d'identifier les diverses phases et d'en évaluer les proportions dans les mélanges.

On a cherché à déterminer la structure des diverses phases en comparant les réflexions X observées aux réflexions calculées pour les structures les plus probables, compte - tenu :

- de la composition chimique,
- des analogies avec les autres combinaisons graphite - métaux alcalins.

Les diagrammes de poudres n'ont pas permis de choisir entre les structures possibles, ce qui nous a conduit à utiliser ou à mettre au point des techniques plus élaborées, fondées sur la texture orientée des pyrographites et sur l'emploi de cristaux uniques.

A - TECHNIQUES D'ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

1 - CHOIX DE LA LONGUEUR D'ONDE

Le faible coefficient de diffusion atomique du lithium et les petites distances angulaires entre les différentes réflexions 001 des composés graphite - lithium (Tableau 1) indiqueraient l'utilisation de radiations de grande longueur d'onde telles que celle du fer ou du chrome. Mais celles-ci sont fortement absorbées par l'air et les différents écrans destinés à protéger les échantillons du contact de l'atmosphère : béryllium ou verre de Lindemann.

En pratique, nous avons donc employé la radiation K_{α} du cuivre, de longueur d'onde moyenne qui possède l'avantage d'admettre des brillances X élevées.

Dans le cas de produits mal organisés (*cokes*) ou de porte - échantillons très absorbants (*cloche en pyrex de protection des composés pyrographite - lithium*), on a choisi la radiation K_{α} du molybdène.

2 - MONTAGES

Le choix dépend à la fois de l'échantillon et des buts recherchés.

On dispose de trois types différents de matériaux de départ : poudres, plaquettes de pyrographite, cristaux uniques.

2 - 1 - Poudres

Elles sont préparées par broyage et tamisage de blocs de

graphite de Ceylan purifié par le chlore à 3000°C et refroidi sous argon (*)

Les granulométries habituelles sont comprises entre 40 et 100 μ .

La structure lamellaire du graphite se retrouve dans la texture des paillettes dont l'épaisseur (*sensiblement parallèle à l'axe $\vec{c}$*) est faible par rapport aux autres dimensions.

Clichés de Debye et Scherrer : utilisation du montage classique, la poudre étant contenue dans un tube scellé (**) en verre de Lindemann.

Diagrammes au compteur : on a utilisé soit le montage en réflexion habituel, soit le montage en transmission décrit par ailleurs. (23)

L'échantillon est placé dans une enceinte étanche placée sur un goniomètre. Elle comporte deux fenêtres perméables aux rayons X, en général des plaques de béryllium épaisses de deux dixièmes de millimètre. Plusieurs modèles ont été employés dont l'un a déjà été décrit.

La figure 7 représente une cellule réalisée dans le cadre de ce travail et qui est utilisable à la fois dans les montages en transmission et en réflexion.

Son épaisseur constante (1.1 millimètre d'échantillon) permet son emploi avec une anticathode de cuivre pour tous les composés graphite - lithium, quel que soit le rapport $\frac{C}{Li}$.

Elle a permis de montrer que l'orientation préférentielle des paillettes influence fortement l'intensité des réflexions (voir tableau).

(*) par la Société "Le Carbone Lorraine"

(**) Il est bien entendu que l'introduction du composé dans le porte-échantillons se fait sous vide chaque fois que c'est possible (tubes en verre de Lindemann) ou en boîte à gants

2 - 2 - Pyrographite

Les graphites pyrolytiques, obtenus par dépôt à partir de gaz sur une plaque refroidie ont une texture fortement orientée : les axes $\vec{c}$ des cristallites sont sensiblement normaux à ce plan de dépôt. Le PGCCCL (*) utilisé ici est obtenu par recuit de pyrographite sous pression vers 2800°C. Cette opération réduit à quelques degrés, l'angle maximal des axes $\vec{c}$ avec la normale au plan de dépôt.

Bien entendu, les axes $\vec{a}$ des diverses cristallites sont désorientés entre eux.

La texture orientée des pyrographites permet d'étudier séparément certaines familles de réflexions à l'aide de montages appropriés.

L'échantillon est serré entre les mâchoires d'un étau placé dans l'axe de rotation d'une platine goniométrique CGR G2000 horizontale. Les feuillets graphitiques sont dans le plan vertical. La protection du composé est assurée par un capot en verre pyrex aminci à quelques dixièmes de millimètre. L'étanchéité est assurée par un joint torique.

Rappelons que le porte-échantillon et le compteur tournent autour du même axe vertical à des vitesses angulaires respectives ω et 2ω .

Les conditions géométriques de la réflexion sont réunies pour les plans réticulaires dont la normale $\vec{N}$ est bissectrice de l'angle 2α formé entre le faisceau incident et la direction du compteur :

(*) PGCCCL : pyrographite comprimé du Carbone Lorraine

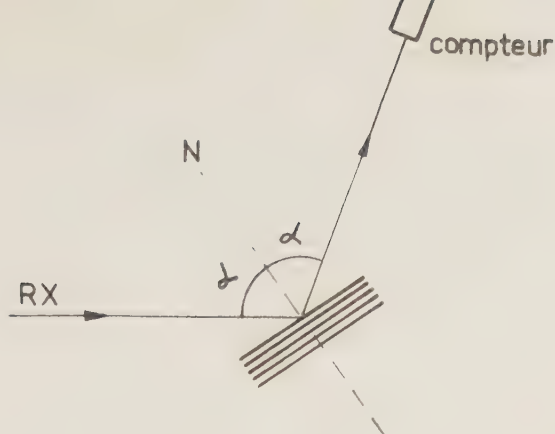


figure A

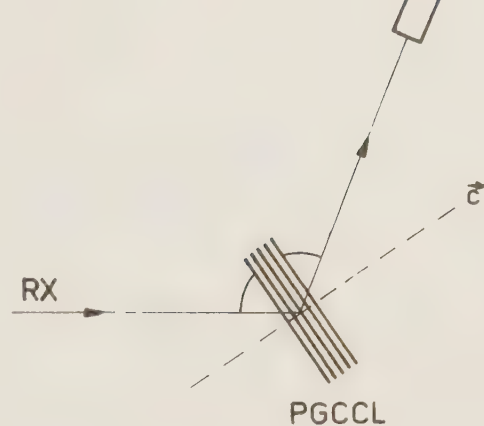


figure B

- Si la plaquette de pyrographite est placée de telle sorte que l'axe $\vec{c}$ des cristallites est confondu avec cette bissectrice (Figure A), seules sont enregistrées les réflexions 001.

- Si la plaquette est tournée de 90° par rapport à cette disposition, seuls les plans $hk0$ verticaux réfléchissent les rayons X. Mais, compte - tenu de la désorientation des axes $\vec{a}$, de tels plans existent toujours. Le compteur enregistre les réflexions $hk0$, à l'exclusion de toute autre.

Cette méthode a déjà été utilisée au laboratoire (23).

2 - 3 - Cristaux uniques

On dispose d'une part de très petits monocristaux (*quelques dixièmes de millimètre carré de surface*) provenant de la mine du Ticondéroga, d'autre part de cristaux uniques, de grande taille (*environ 50 millimètres carrés*). Il s'agit de paillettes données par J. TOURET (*Laboratoire de Minéralogie structurale*) (24) et provenant de Norvège.

Porte - échantillons : les composés préparés à partir des cristaux de graphite du Ticondéroga sont placés dans des tubes scellés en verre de Lindemann.

Les cristaux de grande taille sont collés sur une des plaques de béryllium d'une cellule étanche dérivée des porte - échantillons des montages Seemann - Bohlin (Figure 8B).

Clichés de Laue et clichés de cristal tournant : le montage habituel a été utilisé : axe $\vec{c}$ parallèle au faisceau pour les clichés de Laue ;
axe $\vec{c}$ perpendiculaire au faisceau et confondu avec l'axe de rotation pour les clichés de cristal tournant.

Les produits fragiles à l'air, doivent être protégés et il est très difficile de les manipuler (*un transfert doit être fait en boîte à gants de l'enceinte métallique où ils ont été préparés au tube protecteur*) et de les placer ensuite correctement par rapport au faisceau de rayons X. C'est la raison pour laquelle d'autres techniques d'étude sur cristaux uniques ont été développées.

Etude des réflexions $hk0$: on a vu que l'étude de la famille $hk0$ était possible à partir de composés obtenus à partir de pyrographite.

Avec un cristal unique, les réflexions $hk0$ ne se produisent que pour certaines orientations autour de l'axe $\vec{c}$: l'axe $\vec{a}$ est en effet bien défini et il faut amener les plans $hk0$ dans le plan vertical.

Le montage a été mis au point au laboratoire (11). Il est représenté sur la figure 8.

La disposition du monocristal est la même que celle du pyrographite. Il est placé (*) sur l'une des plaques de béryllium de la cellule. Celle-ci peut être animée de deux mouvements de rotation :

- goniométrique
- autour de l'axe $\vec{c}$ de l'échantillon (2 vitesses différentes)

L'étude se passe en deux temps :

- recherche des positions angulaires des réflexions : la cellule tourne selon l'axe $\vec{c}$ à 100 tours par minute tandis que le

(*) Les premiers essais de collage ont été réalisés avec du ruban adhésif qui détériore rapidement l'échantillon. La graisse à vide donne des résultats corrects.

goniomètre tourne lentement : un degré par 10 minutes (on se ramène au cas du pyrographite en créant une répartition statistique, dans le temps, de l'orientation de l'axe $\vec{a}$)

- recherche de la multiplicité des raies et de leur intensité : le compteur étant bloqué sur l'une des positions θ reprérees précédemment, on fait tourner lentement (1 tour par 10 minutes) la cellule autour de l'axe $\vec{c}$, de façon à amener successivement les différentes familles de plans $hk0$ dans le plan vertical.

On peut ainsi déterminer l'angle que font entre eux les plans d'une même famille $hk0$, ainsi que l'angle entre les réflexions de deux familles différentes en repérant leur position (autour de l'axe $\vec{c}$) par rapport à l'une d'elle prise comme origine.

Remarque

La forme de la cellule ne permet son utilisation que jusqu'à un angle de Bragg de 40° . L'intensité de la réflexion 300 ($38^\circ 77$ au cuivre) est déjà fortement perturbée par l'absorption partielle du faisceau émergeant (ceci a été vérifié dans le cas du graphite pour lequel la réflexion 110 ($1.23 \text{ \AA}$) est nettement affaibli par rapport à 100 ($2.128 \text{ \AA}$)).

Il est hors de question d'utiliser la longueur d'onde K_α du molybdène pour cette étude, les composés étant trop transparents à cette radiation.

DETERMINATION DES STRUCTURES

Dans les composés du graphite avec les métaux alcalins lourds, il est admis que les feuillets carbonés conservent leur planéité et leurs caractéristiques géométriques (*la distance C - C mesurée dans le plan des feuillets reste voisine de $1.415 \text{ \AA}$*).

D'autre part, les atomes métalliques sont en épitaxie sur les feuillets et occupent des positions telles que l'écartement de ces derniers (*qui absorbe de l'énergie*) soit minimal. Ceci implique que les feuillets encadrant une couche métallique soient placés exactement l'un en face de l'autre (*pour un composé du 1er stade, séquence AAA au lieu de AB AB du graphite*). Les atomes métalliques se trouvent en face des centres des hexagones de carbone.

Nous avons admis qu'il en était de même pour les composés graphite - lithium. La persistance des raies $hk0$ du graphite dans les diagrammes de poudres et la faible valeur de la distance interplanaire déduite de ces diagrammes pour le composé LiC_6 justifient pleinement ces hypothèses.

1 - ETUDE DU COMPOSE DU 1er STADE

1 - 1 - Structures possibles

Compte-tenu de l'épitaxie sur les feuillets carbonés, la formule LiC_6 est compatible avec une disposition des atomes métalliques suivant un réseau hexagonal de paramètre a égal à $\sqrt{3}$ fois celui du graphite.

Seul un site sur trois est alors occupé dans chaque intervalle entre feuillets (*l'arrangement compact correspondrait à la composition LiC_2*). Il existe donc trois dispositions spatiales possibles (α , β et γ) pour les atomes en insertion, ce qui conduit aux séquences suivantes :

- 1 : $A\alpha A\alpha \dots$
- 2 : $A\alpha A\beta A\alpha \dots$
- 3 : $A\alpha A\beta A\gamma A\alpha \dots$
- 4 : occupation statistique des divers sites par les atomes de lithium.

La dernière de ces hypothèses est à éliminer : cela équivaudrait à l'occupation de tous les sites par 1/3 d'atome de lithium. Le paramètre a du composé serait alors le même que celui du graphite soit 2.46 Å. Or, une réflexion n'appartenant pas à la famille 001 se produit à 2.62 Å.

Les trois mailles restantes sont hexagonales :

1 : occupation d'un seul site : la maille appartient au groupe spatial $P6/\overline{mmm}$ avec $a = 4.26$ Å, $c = 3.70$ Å, un atome de lithium en b , 6 atomes de carbone en j .

2 : occupation alternée de 2 sites : $P6_3/\overline{mmc}$ avec $a = 4.26$ Å, $c = 7.40$ Å

3 : occupation successive des 3 sites : $P6_3/\overline{mmc}$ avec $a = 4.26$ Å, $c = 22.20$ Å.

1 - 2 - Intensités calculées (*)

Les mailles $P6_3/\overline{mmc}$ et $P6/\overline{mmm}$ se différencient par quatre raies qui n'apparaissent pas avec cette dernière. Les intensités sont ici ramenées en pourcentage de la raie la plus intense :

(*) Les calculs ont été réalisés en collaboration avec A. AUBRY, Service du Professeur J. PROTAS, Laboratoire de Minéralogie - Université NANCY I

d(Å)	2 sites		3 sites	
	hkl	I%	hkl	I%
1.376	121	0.3	123	0.3
1.218	123	0.2	129	0.2
1.018	131	0.15	133	0.15
1.017	125	0.15	12 15	0.15

TABLEAU 4

Ces réflexions n'ont jamais été mises en évidence, mais compte-tenu de leur faible intensité, on ne peut conclure avec certitude en faveur de la structure P6/~~mmm~~.

Par contre, à l'intérieur de la famille hk0, les variations d'intensité sont assez importantes :

hk0	I%	
	1 site	2 - 3 sites
100	12.4	3.1
110	100	100
200	3.3	0.83
210	1.86	0.46
300	156.5	156.5
220	13.8	13.8
310	0.8	0.2

TABLEAU 5

Ceci justifie le développement des techniques d'étude de cette famille.

1 - 3 - Résultats sur poudres

1 - 3 - 1 - Clichés de Debye et Scherrer

S'ils mettent en évidence des réflexions de très faible intensité, ils se prêtent mal aux mesures d'intensité et aux déterminations des paramètres exacts. Ils ont servi surtout à l'identification des composés.

1 - 3 - 2 - Diagrammes au compteur

La figure 9 montre un exemple de diagramme d'un composé pur du 1er stade (*anticathode de cuivre*).

Le tableau 6 regroupe la liste des réflexions enregistrées.

θ	$d_{\text{expé}}$	$hkl^{(*)}$	d_{calc}	$I_{\text{expé}}$	$I_{\text{calc}}^{(*)}$
12°	3.70	100 . 001	3.70	100	100
17°10	2.62	101	2.62	3.8	3.2
20°95	2.154	110	2.15	70	25
24°47	1.86	200 . 111	1.85	51	42.8
24°65	1.847	002	1.85	14.7	13
33°30	1.40	210 . 112	1.40	4.4	1.3
38°25	1.244	300 . 003	1.235	23.5	10
40°80	1.18	301	1.17	17.5	8.8
45°70	1.076	220	1.07	2.9	0.5
46°10	1.07	113	1.07	1.4	2.4
48°20	1.033	221 . 302	1.028	10	6

(*) Pour la maille $P6/mmm$

TABLEAU 6 - REFLEXIONS DE LiC_6 (*Anticathode : cuivre*)

Ce tableau confirme l'appartenance à l'une des trois structures précédemment décrites. Il ne permet pas le choix entre les deux

groupes spatiaux en raison de l'incertitude sur l'intensité des raies liées à l'orientation préférentielle des cristallites.

De plus, en raison de l'orientation préférentielle des paillettes de composés dans les porte-échantillons, les diagrammes de poudres ne permettent pas de comparer les intensités des réflexions appartenant à des familles différentes.

Remarque

Une preuve en sera apportée lors de la comparaison des montages "en réflexion" et "en transmission" (tableau 14) à propos du 2ème stade (*ceci n'a pas été fait pour le composé du 1er stade à cause de la superposition de certaines réflexions hk0 avec les 001*).

1 - 4 - Résultats sur des échantillons de pyrographite

Le capot protecteur en verre pyrex est très absorbant et impose l'utilisation de la radiation K_{α} du molybdène.

1 - 4 - 1 - Réflexions 001

Dans le tableau 7 figurent les différentes raies 001 observées ainsi que leurs intensités relatives.

Elles font apparaître une période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ de $3.706 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$.

Les intensités cadrent à peu près avec celles qui sont calculées.

1 - 4 - 2 - Réflexions hk0 (tableau 8)

Les différentes raies hk0 peuvent être indexées dans le système hexagonal avec un paramètre a voisin de $4.26 \text{ \AA}$.

La valeur moyenne est $a = 4.313 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$. Elle fait apparaître une augmentation de la distance C - C, par rapport au graphite.

θ (Mo)	001 (*)	d (Å)	c (Å) (*)	I _{expé}	I _{calc} (*)
5.48	001	3.713	3.713	100	100
11.03	002	1.8535	3.707	18.9	13
16.83	003	1.2348	3.704	2.6	1.8
22.49	004	0.927	3.708	1.2	0.8
28.58	005	0.7413	3.706	0.2	0.3
35.05	006	0.6175	3.705	0.14	0.2
50.14	008	0.462	3.699	0.05	0.06

(*) valeur pour la structure P6/mmm

c moyen : 3.7065 Å - Ecart maximal : 0.018 Å

TABEAU 7 - REFLEXIONS 001 DU 1er STADE PREPARE A PARTIR DE PGCCL
(anticathode : molybdène)

θ Mo	hk0	d (Å)	a (Å)	I _{expé}	I _{calc} (*)
5.44	100	3.74	4.313	18	18.6
9.41	110	2.169	4.336	100	100
10.89	200	1.877	4.34	3.4	3
14.63	210	1.405	4.29	3.2	2.2
16.50	300	1.245	4.32	67.5	75.2
19.20	220	1.078	4.312	6.5	5.1
19.96	310	1.039	4.32	1	0.6
25.76	410	0.816	4.32	6.6	1.2
29.55	330	0.719	4.31	1.4	3
34.89	600	0.620	4.29	6.8	2.3
49.27	630	0.468	4.29		
59.40	900	0.412	4.29		

(*) valeurs pour la structure P6/mmm

a moyen : 4.313 Å - Ecart maximal : 0.05 Å

TABEAU 8 - REFLEXIONS hk0 DU 1er STADE PREPARE A PARTIR DE PG CCL
(anticathode : molybdène)

Cette dilatation sera précisée avec les monocristaux de Norvège.

Les intensités observées sont assez différentes de celles qui ont été calculées pour les différents groupes spatiaux. Ceci peut signifier que la répartition des directions de l'axe $\vec{a}$ n'est pas parfaitement statistique.

1 - 5 - Résultats sur cristaux uniques (paillettes de Norvège) Réflexions $hk0$

Le montage décrit précédemment permet de connaître :

- la position angulaire (*angle de Bragg*) très précise des différents pics
- l'angle des différents groupes l'un par rapport à l'autre et la multiplicité de chaque réflexion
- l'intensité.

Positions angulaires : Elles sont rassemblées dans le tableau 9.

hk0	d(Å)	a(Å)	I _{expé}	I calculée	
				1 site	2-3 sites
100	3.727	4.3017	11.7	12.4	3.1
110	2.1526	4.3052	100	100	100
200	1.8636	4.3019	2.25	3.3	0.8
210	1.4094	4.3062	1.0	1.86	0.46
300	1.2429	4.3051	53 ^(*)	156.5	156.5

Valeur moyenne : $4.3036 \overset{\circ}{\text{Å}}$

Ecart maximal : $0.0045 \overset{\circ}{\text{Å}}$

(*) *absorption par la cellule.*

TABLEAU 9 - REFLEXIONS $hk0$ DU 1er STADE PREPARE A PARTIR DE
PAILLETES DE NORVEGE (*anticathode : cuivre*).

Le paramètre a est déduit directement de la valeur obtenue pour la réflexion la plus intense (*ici* 110) pour laquelle la précision est la meilleure (*l'écart maximal entre les différentes valeurs expérimentales est de $0.001 \text{ \AA}$*)

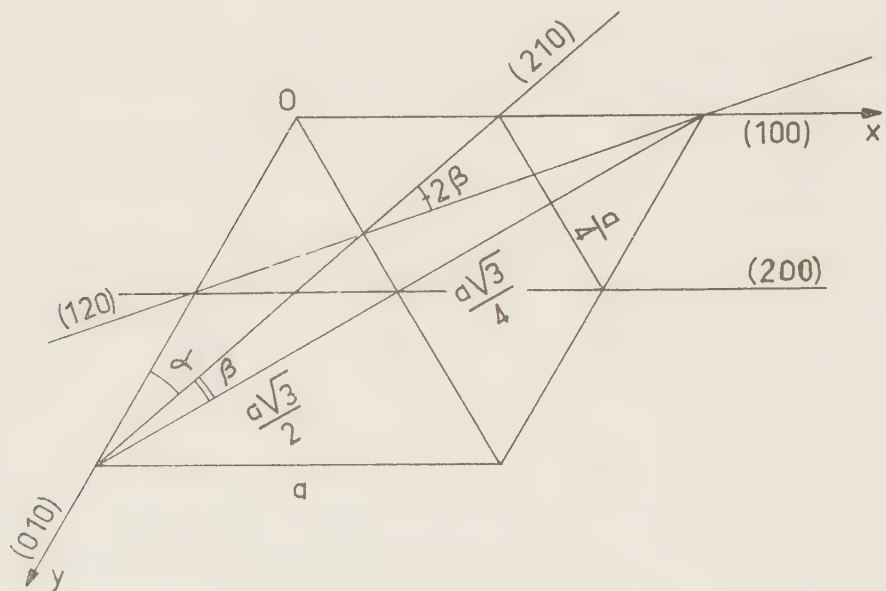
$$a = 4.305 \text{ \AA} \pm 0.001 \text{ \AA}$$

Décalage angulaire des différents groupes entre eux : la paillette tourne autour de son axe $\vec{c}$. Une origine angulaire est choisie arbitrairement : plans réticulaires 100 verticaux (figure 10 A).

On peut définir trois groupes de réflexions $hk0$:

- $h00$ (100 - 200 - 300)
- $hh0$ (110)
- $hk0$ (210)

La figure suivante montre que, par rapport à l'origine 100, les plans 200 et 300 forment un angle nul :



Les plans 110 sont décalés d'un angle de 30° par rapport à l'origine.

L'angle de décalage α de la réflexion 210 est égal à $19^\circ 10'$. Il peut être calculé à partir des relations :

$$\alpha = 30^\circ - \beta$$

$$\text{et } \operatorname{tg} \beta = \frac{\frac{a}{4}}{\frac{a\sqrt{3}}{2} + \frac{a\sqrt{3}}{4}} = \operatorname{tg} 10^{\circ} 90$$

$$\text{d'où } \alpha = 30^{\circ} - 10^{\circ} 90 = 19^{\circ} 10$$

L'angle entre deux réflexions 210 (*entre 210 et 120*) est égal à 2β soit $21^{\circ} 80$.

Les réflexions sont donc réparties en 2 groupes de 6 (*à 60° l'une de l'autre*). Les réflexions du 1er groupe sont séparées de celles du 2ème par une distance angulaire (2β) de $21^{\circ} 80$.

La valeur expérimentale de α est $17^{\circ} 90$. La différence par rapport à la valeur théorique est importante, mais non anormale car la synchronisation entre enregistreur et rotation de la cellule n'est pas parfaite.

Le tableau suivant rassemble les valeurs expérimentales de 2β et $60 - 2\beta$ (*soient les différents angles séparant chaque réflexion*) :

	2β	$60 - 2\beta$
	$22^{\circ} 40$	$38^{\circ} 20$
	$20^{\circ} 50$	$36^{\circ} 40$
	$22^{\circ} 90$	$36^{\circ} 40$
	$21^{\circ} 40$	$39^{\circ} 60$
	$21^{\circ} 40$	$39^{\circ} 50$
	$22^{\circ} 10$	$38^{\circ} 70$
Moyenne	$21^{\circ} 73$	$38^{\circ} 13$
Valeur théorique	$21^{\circ} 80$	$38^{\circ} 20$

TABEAU 10

Les écarts importants entres les différentes valeurs sont

imputables aux erreurs de lecture et surtout à l'inertie imposée à l'enregistreur. En effet, cette réflexion est très faible (*voir mesures d'intensité*) et le rapport $\frac{\text{inertie}}{\text{sensibilité}}$ est grand ($\frac{10}{200}$ en général). Ceci est important si les pics sont d'intensité très différente et la position du sommet peut en être affectée. Cependant, la précision sur ces valeurs est suffisante pour être assurés qu'il s'agit bien de la série 210.

Mesures d'intensité : Ces mesures sont faciles avec l'enregistrement au compteur.

Les résultats figurent dans le tableau 9 . On voit que les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs calculées pour le groupe spatial P6/*mmm*.

On peut conclure de cette étude que le composé du 1er stade est hexagonal, son groupe spatial est P6/*mmm* avec un atome de lithium en b, 6 atomes de carbone en j.

Les paramètres de la maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 4.305 \text{ \AA} \pm 0.001 \text{ \AA} \\ c &= 3.706 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Il apparaît ainsi une dilatation du réseau graphitique. La valeur théorique de a devrait être $\sqrt{3} \times 2.461 \text{ \AA}$ soit $4.262 \text{ \AA}$, la dilatation est donc environ de 1%.

Remarque

Le choix du groupe spatial sera confirmé par l'étude des clichés de cristal tournant (*placée après l'étude des composés du 2ème stade parce que les échantillons étudiés contiennent un mélange des stades 1 et 2*).

2 - 1 - Structures possibles

Elles sont, à priori, beaucoup plus nombreuses que pour le composé du 1er stade.

2 - 1 - 1 - La composition varie dans de larges limites (de LiC_{12} à LiC_{25}). S'il est logique de penser que, dans LiC_{12} , les atomes métalliques forment des couches de structure "hexale" comme dans LiC_6 , deux dispositions apparaissent possibles pour les couches plus pauvres en métal, qui sont forcément lacunaires.

- ou bien les lacunes sont réparties de façon statistique
- ou bien elles s'organisent. Ainsi le composé de formule LiC_{18} pourrait contenir des couches à structure hexagonale "ouverte" (figure 5). La relation entre les structures de LiC_6 et de LiC_8 serait alors comparable à celle existant entre la structure "octale" compacte de KC_8 et la structure "dodécale" ouverte de KC_{24} .

Les structures ouvertes impliquent l'existence d'un paramètre a supérieur à $4.28 \text{ \AA}$.

2 - 1 - 2 - Les deux feuillets encadrant une couche métallique forment une séquence AA comme dans le composé du 1er stade (de toute façon, la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$, déterminée à partir des diagrammes de poudres, est égale à $3.35 + I_{c_1}$).

Par contre, il n'est pas exclu que les feuillets contigus reprennent le décalage caractéristique du graphite. On a donc deux séquences possibles pour les feuillets carbonés soit :

AAA... ou AA BB AA BB...

D'autre part, les atomes de lithium peuvent former les séquences :

$\alpha\alpha\alpha\ldots$

$\alpha\beta\alpha\beta\alpha\ldots$

$\alpha\beta\gamma\alpha\beta\gamma\alpha\ldots$

Ce qui donne 12 combinaisons possibles si on ne considère que les deux compositions de structure définie : LiC_{12} et LiC_{18} .

2 - 2 - Résultats expérimentaux

2 - 2 - 1 - Sur tous les composés du deuxième stade :

(2ème stade pur, mélanges des stades 1 + 2 ou 2 + 3)

Pyrographites : Les réflexions 001 (Tableau 11) font apparaître une période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ de $7.063 \text{ \AA} \pm 0.03 \text{ \AA}$.

Les seules réflexions $hk0$ visibles (tableau 12) peuvent être indexées dans le système hexagonal avec un paramètre $a = 4.288 \text{ \AA} \pm 0.02 \text{ \AA}$.

Cependant, le système de mesure n'est pas assez sensible pour conclure à l'inexistence de réflexions $hk0$ de distances interréticulaires supérieures à $3.70 \text{ \AA}$ (paramètre $a = 4.28 \text{ \AA}$), d'autant plus que le capot protecteur en pyrex donne un anneau intense entre 3 et 5° (avec une anticathode de molybdène).

Diagrammes de poudres : la figure 11 représente trois exemples différents obtenus avec des composés du deuxième stade. Ils diffèrent l'un de l'autre par l'affaiblissement ou la disparition de certaines réflexions hkl entre A, B et C.

Ils présentent deux raies distinctes à 2.15 et $2.13 \text{ \AA}$ correspondant respectivement aux réflexions 110 du composé LiC_6 et 100 du graphite. Les rapports des intensités passe de 8 (A) à 1 (B) puis 0.8 (C).

Ceci peut signifier que le produit, non homogène, comporte des domaines bien organisés et riches en métal avec une distance C - C légèrement supérieure à celle du graphite (raie à $2.15 \text{ \AA}$) et

001	$\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$I_{\text{expé}}$	I_{calc}
001	2.88	7.058	2.3	2.2
002	5.73	3.552	100	100
003	8.66	2.355	4.7	2.4
004	11.53	1.774	13.8	17
005	14.56	1.411	1.5	0.5
006	17.52	1.178	1.8	1.9
007	20.64	1.006	0.8	0.5
008	23.68	0.8813	0.4	0.7
009	26.93	0.783	0.4	0.2
0010	30.22	0.7046	0.06	0.2
0011	33.65	0.64	0.26	0.1
0012	37.10	0.588	0.08	0.08

Valeur moyenne I_c : 7.0635 $\text{\AA}$

Ecart maximal : 0.058 $\text{\AA}$

TABEAU 11 - REFLEXIONS 001 D'UN COMPOSE DU 2ème STADE PREPARE A PARTIR DE PYROGRAPHITE (*anticathode : molybdène*)

hk0	$\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$I_{\text{expé}}$	I_{calc}
100	5.48	3.713	4.31	3	2.3
110	8.43	2.149	4.30	100	100
200	10.97	1.864	4.31	0.8	0.7
210	14.63	1.404	4.29	0.65	0.5
300	16.77	1.229	4.26	65	55
220	19.30	1.073	4.29	3.7	10.8
310	25.97	0.8098	4.29	4	0.15
330	29.83	0.713	4.28	6.5	
600	31.88	0.6715	4.27	32	
520	36.66	0.594	4.28	1	
440	41.48	0.5354	4.28		
710	46.17	0.4916	4.28		
800	49.38	0.4672	4.29		

Valeur moyenne de a : 4.288 $\text{\AA}$

Ecart maximal : 0.05 $\text{\AA}$

TABEAU 12 - REFLEXIONS hk0 D'UN COMPOSE DU 2ème STADE PREPARE A PARTIR DE PYROGRAPHITE (*anticathode : molybdène*)

des zones moins riches en lithium où la distance entre les atomes de carbone est égale à celle du graphite ($d = 2.13 \text{ \AA}$).

Ce dernier domaine est plus important dans le composé C que dans A et B.

L'analyse chimique confirme cette hypothèse. En effet, les compositions sont les suivantes :

A : Li_{18} , B : $\text{LiC}_{19.1}$; C : $\text{LiC}_{25.3}$

La présence de composé du 1er stade (*dans A et B*) peut favoriser l'abondance des zones riches en métal dans la phase du 2ème stade.

La disparition de réflexions hkl peut s'expliquer par un état d'organisation imparfait des couches métalliques (*bien que certaines raies hkl subsistent dans C*).

Les diagrammes A et C représentent les deux cas extrêmes, la moyenne se situant entre A et B avec des réflexions hkl plus ou moins affaiblies par rapport à A.

Le tableau 13 regroupe les différentes réflexions observées. L'indexation et les intensités calculées correspondent à une maille hexagonale de paramètres :

$$a = 4.28 \text{ \AA}, c = 7.05 \text{ \AA}.$$

L'indexation de toutes les raies observées dans ce système constitue une présomption, mais non pas une certitude. L'indexation serait en effet possible, avec d'autres paramètres, multiples de $4.28 \text{ \AA}$ ou $7.05 \text{ \AA}$.

On peut cependant noter l'absence de réflexions hk0 ou 001 correspondant à de tels paramètres.

Le tableau 14 regroupe les résultats observés sur un même produit en transmission et en réflexion, on voit que les variations

$\theta(^{\circ})$	d° expé (Å)	hkl (*)	d° calc (Å)	$I_{\text{expé}}$			I° calc (*)
				A	B	C	
6.25	7.075	001	7.05	4.7	1.3	2	2.3
12.62	3.525	002	3.525	100	100	100	100
13.60	3.276	101	3.28	1			1.7
19.23	2.34	003	2.35	3.2	0.7	1	1.7
20.95	2.154	110 (1)	2.15	67	7.5	11.5	12.5
21.20	2.13	110 (2)		8.7	7.5	14	
22.10	2.05	111	2.05	2.3			0.8
24.50	1.86	200	1.85	1	0.7		0.5
24.95	1.836	112	1.83	24	2		22
26	1.757	004	1.76	5.7	4	4.3	12.3
29.22	1.58	104-113	1.59	0.7			2
33.35	1.40	005	1.41	0.7		0.3	0.5
34.60	1.356	114	1.36	1.3	0.3		3.1
38.60	1.23	300	1.23	16	6.3	10	9
41.40	1.165	302-006	1.18	12.5	5.3	7.7	12
44.85	1.09	303	1.09	1.5		0.6	1
46.05	1.07	220	1.07	1.2		0.9	1
48.50	1.028	116	1.03	0.3		0.6	2
48.80	1.024	222	1.024	2			2.3
49.70	1.01	007-304	1.007	4		2.6	9

(*) Pour le composé $\text{LiC}_{12}\text{P6}/\text{mmm}$ de paramètres $a = 4.28 \text{ \AA}$, $c = 7.05 \text{ \AA}$

TABEAU 13 - REFLEXIONS DES COMPOSES DU 2ème STADE (correspondant aux diagrammes de la figure 11) Anticathode : cuivre.

hkl	$I_{\text{expérimentale}}$		I_{calc}
	R	T	
001	2.4	4.7	2.3
002	100	100	100
101	1.3	1.4	1.7
003	2.3	3.5	1.7
110	4.6	35	12.5
111	1.5	1.8	0.8
112	15.8	18.7	22
004	14.3	9.3	12.3
005	1.05	1	0.5
114	1.2	2.34	3.1
300	2.7	13.6	9
006 - 115	2.3	11.6	12
302	1	1.5	1

TABEAU 14 - INTENSITE DES REFLEXIONS hkl EN REFLEXION ET EN TRANSMISSION (diagrammes de poudres, composé de stade 2 - anticathode : cuivre).

d'intensité sont importantes.

2 - 2 - 2 - Résultats sur cristaux uniques

Les cristaux étudiés ici contiennent une large proportion de composé du 1er stade. Il est donc possible que la forme du composé de stade 2 soit particulière et voisine de LiC_{12} , ce qui favorise la formation d'un composé de 2ème stade riche en métal (*de formule proche de LiC_{12}*). Les résultats obtenus sur ces échantillons ne peuvent donc être généralisés, de façon sûre, à tous les composés du 2ème stade.

Paillettes de Norvège : Les réflexions des composés de stade 1 et 2 sont très voisines (*angle θ*) et se produisent aux mêmes positions angulaires (*en rotation autour de l'axe $\vec{c}$*) (Figure 10). Il apparaît ainsi une symétrie sénnaire autour de l'axe $\vec{c}$.

D'autre part, il n'apparaît aucune réflexion $hk0$ nouvelle par rapport au composé de stade 1.

Ceci exclut définitivement un paramètre a supérieur à $4.28 \text{ \AA}$. En effet, les réflexions 100 et 200 correspondant au paramètre $a = 7.40 \text{ \AA}$ (*maille LiC_{18} hexagonale*) sont plus intenses que la réflexion 410 visible (*de la même maille*). Or, on ne les voit pas (tableau 15).

TABLEAU 15 - VALEURS THEORIQUES DES INTENSITES DES RAIES $hk0$ DU 2ème STADE (*anticathode : cuivre*)

LiC_{12} P6/mmm		LiC_{18} P6/mmm	
hk0	I%	hk0	I%
100	2.51	100	2.1
		110	1.2
		200	0.2
		210	0.1
110	100	300	100
200	0.64	220	0.3
		310	0.1
		400	0.1
		320	0.05
210	0.37	410	0.16
		500	0.03
300	92	330	116

Pour ces composés, le choix est donc simple : il doit se faire entre la maille $P6/mmm$ (occupation d'un seul site par les atomes de lithium) et $P6_3/mmc$ (occupation de 2 ou 3 sites).

Le tableau 16 regroupe les intensités observées et calculées pour ces deux systèmes.

hk0	$I_{\text{expé}}$	I calculée	
		1 site	2 - 3 sites
100	4.1	2.5	3.06
110	100	100	100
200	0.5	0.64	0.77
210	0.18	0.37	0.34
300	53.3	92	123

TABLEAU 16 - INTENSITE DES REFLEXIONS hk0 SUR UN COMPOSE DU 2ème STADE PREPARE A PARTIR D'UNE PAILLETTE DE GRAPHITE DE NORVEGE (anticathode : cuivre)

Il montre que le choix n'est pas possible.

Clichés de cristal tournant : Dans cette étude, nous appellerons :

- I : LiC_6 , 1er stade, séquences $A\alpha A\alpha \dots$
- II : LiC_6 , 1er stade, séquences $A\alpha A\beta A\alpha \dots$
- III : LiC_6 , 1er stade, séquences $A\alpha A\beta A\gamma A\alpha \dots$
- IV : LiC_{12} , 2ème stade, séquences $A\alpha A\alpha A\alpha A\alpha \dots$
- V : LiC_{12} , 2ème stade, séquences $A\alpha A\alpha A\beta A\alpha \dots$
- VI : LiC_{12} , 2ème stade, séquences $A\alpha A\alpha A\beta A\alpha A\gamma A\alpha \dots$

La figure 12 montre la reproduction d'un cliché de cristal tournant.

Les clichés comportent quatre strates que nous appellerons : 0 (strate équatoriale), A, B et C. Les taches hk0 sont toutes indexables avec $a = 4.28 \text{ \AA}$.

Les strates C et B, les plus intenses peuvent être attribuées respectivement au 1er et au 2ème stade.

La strate A est représentée par une seule tache que sa position par rapport à la tache 110 conduit à indexer 111.

Cette réflexion appartient au composé de stade 2 puisqu'elle n'existe pas pour I et qu'elle est pratiquement éteinte pour II et III.

Or, la tache 112 (*de V*) ou 113 (*de VI*) devrait être plus intense que la réflexion 111 (*de IV*), ce qui n'est pas le cas.

Le composé du deuxième stade présent dans ces monocristaux comporte donc un seul site occupé par les atomes de lithium.

Les séquences sont : $A\alpha AA\alpha AA\alpha \dots$. Sa structure est $P6/\overset{\circ}{\underset{\circ}{\text{mmm}}}$ avec les paramètres $a = 4.288 \text{ \AA} \pm 0.003 \text{ \AA}$; $c = 7.063 \text{ \AA} \pm 0.03 \text{ \AA}$. Ceci fait apparaître une dilatation du réseau graphitique d'environ 0.4 %, valeur nettement moins importante que pour LiC_6 .

Dans un des produits ainsi étudiés, la phase du 1er stade est la plus importante.

La strate A des composés II ou III, représentée par les taches 211 et 311 est théoriquement plus intense que la strate A du composé de stade 2. Or, on ne la voit pas apparaître, même après un temps de pose très long. On peut donc conclure à la non-existence de cette strate : le composé du 1er stade est du type $A\alpha A\alpha \dots$ (*ce qui confirme les résultats sur les paillettes de Norvège*). Le groupe spatial de la phase du 1er stade est donc $P6/\overset{\circ}{\underset{\circ}{\text{mmm}}}$ avec les paramètres $a = 4.305 \text{ \AA} \pm 0.001 \text{ \AA}$ et $c = 3.706 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$.

En fin de compte, les diagrammes de cristal tournant confirment les résultats des études précédentes en ce qui concerne le composé du 1er stade et indiquent une structure analogue pour le com-

posé du 2ème stade lorsque celui-ci est en présence du précédent.

3 - COMPOSES DE STADES SUPERIEURS A 2

3 - 1 - Composé du troisième stade

3 - 1 - 1 - Résultats sur poudres

La figure 13 montre un exemple de diagramme de poudre appartenant au 3ème stade. Tous les autres diagrammes obtenus sont à peu près identiques et présentent des réflexions hkl, ce qui signifie que l'état d'organisation reste à peu près le même pour tous les composés de ce stade. Pourtant, comme pour le deuxième stade, la composition varie dans de larges limites.

Toutes les réflexions peuvent être indexées dans le système hexagonal avec $a = 4.26 \text{ \AA}$, $c = 10.40 \text{ \AA}$ (Tableau 17).

3 - 1 - 2 - Résultats sur pyrographite

Les distances entre plans réticulaires 001 figurent dans le tableau 18. On peut en déduire : $I_c = 10.408 \text{ \AA} \pm 0.02 \text{ \AA}$. Les réflexions hk0 peuvent s'indexer avec $a = 4.268 \text{ \AA}$ (hexagonal).

3 - 1 - 3 - Résultats sur paillettes de Norvège

Toutes les réflexions hk0 observées peuvent être indexées dans le système hexagonal. Le paramètre est $a = 4.261 \text{ \AA} \pm 0.1 \text{ \AA}$. La distance C - C retrouve la valeur normale du graphite.

3 - 2 - Composés pauvres

3 - 2 - 1 - Quatrième stade

Les différentes d_{001} sont regroupées dans le tableau 19. On peut en tirer $I_c = 13.76 \text{ \AA} \pm 0.1 \text{ \AA}$.

$\theta(^{\circ})$	$d_{\text{expé}}^{\circ}(\text{\AA})$	hkl (*)	$d_{\text{calc}}^{\circ}(\text{\AA})$	$I_{\text{expé}}$
4.10	10.77	001	10.40	1.3
8.60	5.15	002	5.20	0.7
12.90	3.45	003	3.467	100
17.10	2.62	004	2.60	1
21.12	2.14	110	2.14	28
21.60	2.09	005	2.08	22
22.30	2.03	111	2.07	4
24.10	1.89	112	1.93	0.7
25.10	1.81	113	1.82	5
26.70	1.73	006	1.73	10(**)
27.95	1.64	2.03	1.63	1.3
31.20	1.49	115 - 007	1.486	3
35.50	1.326	116 - 008	1.34	0.7
38.80	1.23	300	1.235	21
41.70	1.158	009 - 303	1.15	15
43.90	1.11	304 - 118	1.116	1
46.35	1.06	220 - 305	1.07	1.3
47.50	1.045	0010	1.04	1
49.20	1.017	119	1.017	1
50.30	1.001	306	1.006	4

(*) pour une maille $P6/mmm$, $a = 4.28 \text{ \AA}$ - $c = 10.40 \text{ \AA}$
(**) épaulement de la raie de béryllium

TABLEAU 17 - REFLEXIONS D'UN COMPOSE DU 3ème STADE (diagramme de poudre, anticathode : cuivre).

001	$\theta(^{\circ})$	$d^{\circ}(\text{\AA})$	$I_{\text{expé}}$	I_{calc}
001	1.95	10.42	0.31	0.8
002	3.90	5.21	0.67	1.36
003	5.84	3.48	100	100
004	7.84	2.60	1.2	3.73
005	9.82	2.08	0.6	1.27
006	11.76	1.74	7.5	6
007	13.82	1.485	0.7	0.46
008	15.83	1.30	0.15	0.2
009	17.85	1.157	2	2.3
0010	19.94	1.04	0.47	0.76
0011	22.05	0.9446	0.1	0.12
0012	24.15	0.8668	0.3	0.43
0013	26.31	0.8001	0.38	0.03
0014	28.51	0.743		
0015	30.75	0.6936	0.08	0.13

Valeur moyenne de I_c : $10.408 \text{ \AA}$ - Ecart maximal : $0.05 \text{ \AA}$

TABLEAU 18 - REFLEXIONS 001 SUR UN COMPOSE DU 3ème STADE PREPARE A PARTIR DE PYROGRAPHITE (anticathode : molybdène).

001	$\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$
003	4.40	4.62
004	5.90	3.45
005	7.46	2.73
006	8.87	2.30
007	10.37	1.97
008	11.83	1.73
009	13.45	1.525
0010	14.90	1.38
0012	17.96	1.15
0013	19.60	1.057
0016	24.30	0.8618

Valeur moyenne de I_c : 13.76 $\text{\AA}$

Ecart maximal : 0.21 $\text{\AA}$

TABLEAU 19 - REFLEXIONS 001 SUR UN COMPOSE DU 4ème STADE PREPARE A PARTIR DE PYROGRAPHITE (*anticathode : molybdène*)

3 - 2 - 2 - Il apparaît souvent lors de la dégradation de composés plus riches une phase dont on peut indexer les réflexions 001 avec un paramètre c voisin de 27.15 $\text{\AA}$, il s'agit du composé de stade 8 qui semble être une phase d'insertion particulièrement stable.

4 - CONCLUSION

La distance séparant deux couches consécutives de carbone dans les composés de stade supérieur à 1 est sensiblement égale à 3.35 $\text{\AA}$, distance propre du graphite :

1er stade : $I_c = 3.706 \text{\AA}$

graphite : 3.357 $\text{\AA}$

2ème stade : $I_c = 7.063 \text{\AA}$

graphite : 3.354 $\text{\AA}$

3ème stade : $I_c = 10.408 \text{\AA}$

graphite : $3.352 \text{ \AA}$
 4ème stade : $I_c = 13.76 \text{ \AA}$
 graphite (moyenne) : $3.348 \text{ \AA}$
 8ème stade : $I_c = 27.15 \text{ \AA}$

La structure du composé LiC_6 jaune d'or, de stade 1 proposée par JUZA et WEHLE (6) a été vérifiée et établie de façon certaine : le groupe spatial est $P6/\text{mmm}$ avec un atome de lithium en b, 6 atomes de carbone en j. Les paramètres de la maille sont :
 $a = 4.305 \text{ \AA} \pm 0.001 \text{ \AA}$ et $c = 3.706 \text{ \AA} \pm 0.01 \text{ \AA}$.

Les séquences formées entre couches carbonées et métalliques sont : $\text{A}\alpha\text{A}\alpha\text{A}\alpha\ldots$

Il y a donc une grande différence avec les composés du type KC_8 (25) dans lesquels, ainsi que nous le verrons (*dans le chapitre : Ternaires graphite - lithium - potassium*), le paramètre c, très grand, correspond aux séquences :

$\text{A}\alpha\text{A}\beta\text{A}\gamma\text{A}\delta\text{A}\alpha\ldots$ (*)

Le composé LiC_{12} (bleu) du deuxième stade appartient au groupe spatial $P6/\text{mmm}$. Les paramètres de la maille sont :
 $a = 4.288 \text{ \AA} \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 7.063 \text{ \AA} \pm 0.03 \text{ \AA}$.

La structure des autres composés du deuxième stade n'a pu être établie de façon certaine : une structure du type LiC_{18} (avec des lacunes organisées) n'a pu être mise en évidence. Les clichés et les diagrammes de poudres peuvent cependant être indexés dans le système hexagonal : $a = 4.288 \text{ \AA}$, $c = 7.063 \text{ \AA}$.

Les clichés et diagrammes de poudres du 3ème stade peuvent également être indexés dans le système hexagonal de paramètres
 $a = 4.268 \text{ \AA}$, $c = 10.408 \text{ \AA}$.

Le 4ème stade semble être également hexagonal avec $a = 4.26 \text{ \AA}$, $I_c = 13.76 \text{ \AA}$. La période d'identité du composé de stade 8 est d'environ $27.15 \text{ \AA}$.

(*) Dans les composés du type MC_8 , les couches métalliques ont une structure "catala" où les atomes de métal ont la possibilité d'occuper 4 sites différents α , β , γ ou δ .

ACTION DU LITHIUM SUR LES CARBONES

IMPARFAITEMENT ORGANISES

Nos recherches dans ce domaine visaient à compléter celles déjà effectuées au laboratoire sur les alcalins lourds et le sodium. (26)

Elles ont porté sur les échantillons suivants :

Le coke de pétrole de température maximale de traitement (HTT) 1250°C et plusieurs variétés de cokes durs :

- un coke obtenu par chauffage à 1650°C d'un anthracite du Vietnam à faible taux de cendres (3%)
- Deux cokes de saccharose de HTT 1000 et 2500°C (*CS 10* et *CS 25*)
- Deux carbones vitreux commercialisés par la Société "Le Carbone Lorraine" et recuits à 1000°C (*V 10*) et 2500°C (*V 25*)
- Deux fibres provenant de la pyrolyse à 1200°C de polyacrylonitrile (*ex PAN*) l'une brute (*type AC*), l'autre recuite à 2800°C (*type AG*).

Les produits ont été préparés suivant les deux modes décrits précédemment : action de la vapeur de lithium à 400°C ou réaction sous pression de mélanges de poudres de composition initiale LiC_6 , suivie ou non d'un recuit à 200°C.

Dans le cas du graphite, ces deux modes conduisent au composé du 1er stade.

Les résultats relatifs aux carbones imparfaitement organisés sont rassemblés dans le tableau 20. Il y a insertion dans tous les cas et il a toujours été possible de mettre en évidence une phase du 1er stade mais, en général, associée à des phases plus pauvres.

Les produits préparés par compression de poudres sont plus riches en métal que ceux obtenus à partir de vapeur de lithium. Ces derniers sont colorés et certains contiennent du carbure. C'est le cas de ceux qui proviennent de coques de faible HTT (*CS 10, V 10, coque de pétrole 1250*) et des fibres. Par contre, il ne se forme pas de carbure avec CS 25 ou V 25.

L'influence des impuretés sur la formation du carbure est ainsi confirmée.

L'insertion est suivie aux rayons X. Les diagrammes de poudres comportent uniquement les raies 001 des différentes phases d'insertion et les bandes (hk) dues au carbone. En effet, les bandes (hk) du lithium sont trop faibles et masquées par les raies 001 ou les bandes (hk) du carbone.

Il n'est donc pas possible de savoir s'il y a épitaxie ou non entre couches de carbone et de lithium.

L'anneau 001 est toujours unique, même en présence d'un mélange de phases (figure 14).

En effet, ainsi qu'on l'a vu précédemment, les différentes réflexions 00n des composés de stade n sont très proches l'une de l'autre (tableau 1). Les carbones mal organisés donnent des anneaux larges et les réflexions voisines se chevauchent : la présence de plusieurs phases d'insertion se traduit par un pic dissymétrique. Les positions angulaires du sommet et des différents épaulements permettent d'identifier les diverses phases.

La hauteur relative des "*paliers*" permet de connaître de façon approximative le pourcentage de chacune d'elles.

Coke	Action de la vapeur			$\frac{C}{Li}$ atomes (analyse chimique)	Pastilles comprimées				$\frac{\Delta a}{a}$ (%)
	Couleur	Composition (fractions pondérales)			Composition (fractions pondérales)				
		1er stade	2ème stade		sans recuit		après recuit		
					1er stade	2ème stade	1er stade	2ème stade	
Coke pétrole 1250	jaune-brun	1/3	2/3	6.4	2/3	1/3	1	0	1.2
Anthracite Vietnam	bleu-noir	du 1er stade au coke de départ		12.3	3/4	1/4	1	0	0.4(2° stade)
V25	bleu	3ème stade pur		30	1/5	4/5	1/2	1/2	0.7(2° stade)
V10	gris-bleu	1/2	1/2	10.3					
CS25	bleu-noir	0	1	18	1/2	1/2	1/2	1/2	0.7(2° stade)
CS10	noir	du 1er stade au coke de départ			1/2	1/2	1/2	1/2	1.2(1° stade)
Fibre AG	violet	0	1	22			1/2	1/2	ε (2° stade)
Fibre AC	gris-bleu	0	1						ε (2° stade)

TABEAU 20 - INSERTION DU LITHIUM DANS LES CARBONES

L'analyse des bandes (hk) met en évidence une légère extension du réseau carboné. Dans la dernière colonne du tableau 20 sont indiquées en pourcentage les augmentations de la distance C - C des différents composés préparés.

Cette dilatation est légèrement supérieure à celles des composés obtenus avec le graphite, sauf avec les fibres où elle est pratiquement nulle.

L'influence des conditions opératoires (*granulométrie, durée de compression, durée de recuit*) sur la préparation par compression de poudre a été étudiée dans le cas du coke de saccharose 2500°C.

Influence de la granulométrie

Le lithium a pour diamètre moyen 160 μ . Deux granulométries du coke de saccharose ont été étudiées : 40 et 200 μ .

Granulométrie du coke de départ	Produit final (fractions pondérales)	
	1er stade	2ème stade
40 μ	1/2	1/2
200 μ	1/3	2/3

TABEAU 21 - PRESSAGE A FROID : 48h - RECUIT A 200°C : 24h

Influence de la durée de pastillage à froid

Durée de pastillage	Produit final (fractions pondérales)	
	1er stade	2ème stade
1 minute	0	1
48 h	1/3	2/3

TABEAU 22 - GRANULOMETRIE : 200 μ - RECUIT A 200°C : 24h

Avec le coke de 40 μ , l'influence est moins grande et on obtient dans les deux cas un mélange 1er, 2ème stade.

Influence du recuit

Granulométrie du coke de départ	recuit (heures)	Produit final (fractions pondérales)	
		1er stade	2ème stade
40 μ	0	1/2	1/2
	24	1/2	1/2
200 μ	0	1/4	3/4
	24	1/2	1/2

TABLEAU 23 - PRESSAGE A FROID : 48 h

L'importance de la durée du pastillage à froid et du recuit pour le coke 200 μ signifie que la vitesse de pénétration du lithium vers l'intérieur des grains est très faible.

L'insertion sous pression se fait donc en deux temps :

- une première phase très rapide d'occupation partielle de tous les intervalles entre feuillets, indépendante de la granulométrie (*tout le carbone libre disparaît à température ambiante après quelques minutes sous pression*),

- une deuxième phase, beaucoup plus lente, celle de la saturation des couches métalliques. Elle n'est pas terminée après 3 semaines sous pression à la température ambiante. A 200°C, en dehors de la presse, la réaction est terminée en 24 heures.

CONCLUSION

Le lithium est donc capable de former des composés d'insertion non seulement avec le graphite, mais avec toutes les variétés de carbone. Il a donc un comportement voisin de celui des alcalins lourds. De tous les alcalins, le sodium est donc celui qui ma-

nifeste l'affinité la plus faible pour les carbones.

L'insertion du lithium est favorisée par son faible rayon qui limite le travail d'écartement des feuillets et donne sans doute un caractère partiellement covalent à la liaison carbone - métal.

CARBURE DE LITHIUM

Le carbure Li_2C_2 constitue une impureté fréquente dans les composés d'insertion. Il était donc nécessaire de connaître la position exacte et l'intensité des réflexions X de ce composé.

Au début de ce travail, le carbure était considéré comme monoclinique (27), la maille de paramètres $a = 7.801 \text{ \AA}$, $b = 8.815 \text{ \AA}$, $c = 10.865 \text{ \AA}$, $\beta = 76^\circ 8'$ comportant 18 à 20 groupements Li_2C_2 pour une densité d'environ 1.65.

Les réflexions que l'on peut calculer pour une telle maille ne correspondent pas à celles qu'on observe dans les produits contenant du carbure.

Par la suite, JUZA (28) a proposé de lui attribuer une maille orthorhombique de paramètres $a = 3.635 \text{ \AA}$, $b = 5.440 \text{ \AA}$, $c = 4.830 \text{ \AA}$. Elle comprend deux groupements Li_2C_2 pour une densité expérimentale de 1.30 (*valeur théorique 1.31 pour $Z = 2$*) et appartient au groupe spatial Immm .

Les réflexions calculées à partir de cette maille correspondent bien à certaines raies présentes dans les produits carburés. Cependant, la température de préparation (800°C) étant très élevée par rapport aux conditions de formation des composés d'insertion, il convient de vérifier qu'il s'agit bien de la même variété d'autant plus que la densité de 1.30 est très différente de la valeur généralement admise : 1.65 (29).

Du carbure a donc été préparé dans des conditions de tem-

pérature et de durée de réaction voisines de celles d'obtention des composés d'insertion. Pour cela le coke de pétrole 1250 convient particulièrement bien.

En effet, on a vu dans le chapitre précédent que du carbure se forme avec les variétés de cokes traités à basse température et nous avons observé d'autre part qu'un dégazage incomplet des réactifs favorise sa formation.

Dès 450°C, on peut obtenir du carbure presque pur.

Il a été comparé à d'autres préparés à partir de graphite à des températures variant de 800 à 1100°C.

La coloration varie du gris foncé (*traces de carbone excédentaire dans les produits préparés en-dessous de 700°C*) au gris clair (*vers 800°C*) au blanc (*vers 900°C*) et enfin au jaune et à l'orange (*traces de fer dans des produits préparés à 1000 et 1100°C dans des tubes en acier inoxydable*).

La densité mesurée au pycnomètre à hélium (30) varie de 1.29 à 1.31.

Les diagrammes de rayons X sont tous identiques à celui de la figure 15. Les différentes réflexions sont indexables dans le système orthorhombique.

Des clichés de diffraction au microscope électronique JEOL JEM 100 U mettent en évidence les extinctions systématiques du groupe Immm proposé par JUZA.

On voit en effet sur les clichés ainsi obtenus que toutes les taches dont la somme des indices est impaire sont éteintes.

Le tableau suivant donne la position des différentes raies aux rayons X, leur indexation dans le groupe spatial Immm, ainsi que les intensités observées :

	GUERARD			JUZA	
d calc	d _{obs} (Å)	hkl	I _{obs}	d (Å)	I
3.63	3.62	011	67	3.61	90
3.03	3.035	101	100	3.03	100
2.90	2.91	110	7	2.91	6
2.75	2.72	020	10.5	2.717	20
2.41	2.415	002	3.5	2.418	6
1.99	~ 2.00	121	~ 17*	1.987	45
1.82	1.82	200	11.5	1.826	16
1.71	1.69	031	5	1.696	6
1.62	1.62	130	8	1.624	10
1.54	1.54	013	2	1.543	6
1.51	1.51	220	2	1.516	2
1.47	1.47	202	5	1.473	10
1.35	1.356	040 - 123	3.5	1.359	6
1.25	1.24	141	2	1.243	6
1.20	1.117	310 - 213	1	1.188	6
1.09	1.10	024 - 240	1	1.104	6
1.08	1.087	321	1	1.09	6

* position et intensité évaluées : la réflexion est masquée par la réflexion 100 du béryllium de la cellule.

TABLEAU 24 - REFLEXIONS DU CARBURE Li_2C_2 (anticathode : cuivre)
Système orthorhombique : $a = 3.64 \text{ Å}$, $b = 5.44 \text{ Å}$
 $c = 4.83 \text{ Å}$

CONCLUSION

Il semble bien qu'il se forme une même variété de carbure quel que soit le carbone de départ et la température de réaction. Malgré quelques différences dans les intensités des réflexions X, nos mesures confirment dans l'ensemble la maille orthorhombique et le groupe d'espace Immm proposés par JUZA pour ce composé. Cependant les positions des atomes dans la maille restent à préciser.

Des recherches sur la formation de carbure à partir d'un

cristal unique permettraient sans doute de préciser le mécanisme de réaction du lithium avec le graphite.

RECHERCHES SUR LES SYSTEMES TERNAIRES

GRAPHITE - LITHIUM - POTASSIUM

L'action simultanée de deux métaux alcalins sur le graphite conduit à des composés ternaires du type $M_x M'_{(1-x)} C_8$ dont la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ est comprise entre celle de MC_8 et celle de $M'C_8$ (Billaud - 31).

On a vu précédemment que les couches insérées du lithium ont une structure (*hexale*) différente de celle (*octale*) des couches de potassium, rubidium ou césium. Il y a donc peu de chance de pouvoir préparer un composé ternaire où le lithium et un autre alcalin seraient contenus dans les mêmes couches.

Par contre, on pouvait espérer réaliser une biinsertion (32), c'est-à-dire le remplissage par un deuxième alcalin, des intervalles entre feuillets laissés libres par l'insertion du premier.

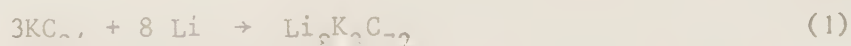
Les essais ont été effectués soit par compression d'un composé graphite - potassium avec de la poudre de lithium, suivie d'un recuit de 24 h à 200°C, soit par addition du potassium liquide vers 90°C sur un composé graphite - lithium.

1 - REACTIONS D'ADDITION (figure 16)

1 - 1 - Action du lithium sur KC_{24}

Les proportions de réactifs ont été calculées pour obtenir

un composé de "binsertion" dans lequel les couches de potassium ont une structure octale et les couches de lithium un arrangement hexal, selon la réaction :

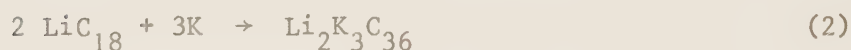


Mais après le recuit, le produit de réaction, examiné aux rayons X, se révèle être un mélange de KC_8 et LiC_6 . La réaction s'écrit :



1 - 2 - Action du potassium sur LiC_{18} (*)

Le mélange réactionnel correspond à :



On obtient également un mélange $\text{KC}_8 + \text{LiC}_6$, moins riche en LiC_6 que le produit obtenu selon 1 bis. Selon le schéma :



2 - REACTIONS DE SUBSTITUTION

Le déplacement du potassium de KC_8 par le lithium et celui du lithium de LiC_6 par le potassium ont été observés.

Le terme de la réaction est à peu près le même qu'on parte du mélange $\text{KC}_8 + \text{Li}$ ou de $\text{LiC}_6 + \text{K}$: il se forme une faible quantité de LiC_6 , ce qui donne une idée de la stabilité respective des deux composés.

Le lithium libre, après réaction n'est pas décelé en rai-

(*) Composé pur du 2ème stade, préparé sous pression. Pas de traces de lithium libre

son de son faible coefficient de diffusion atomique, le potassium n'est pas suffisamment cristallisé à la température ambiante pour donner des réflexions nettes (*et, de plus, il y en a peu dans les produits de réaction*).

Il ne se forme donc pas de composés ternaires graphite - lithium - potassium, mais le mélange des deux phases les plus riches en métal.

Une preuve supplémentaire en est apportée par les observations faites lors de la préparation de monocristaux LiC_6 .

3 - MONOCRISTAUX

Lors de la préparation de composés monocristallins LiC_6 par action de la vapeur de lithium sur des cristaux de graphite du Ticondéroga, nous avons observé la formation d'un mélange de $\text{KC}_8 + \text{LiC}_6$ (figure 17). La quantité de potassium contenue dans les 4 à 500 milligrammes de lithium ($\text{K} < 50 \text{ ppm}$) ayant servi à préparer ces composés est en effet largement suffisante pour saturer les quelques microgrammes de graphite.

Il est ainsi clairement établi que l'insertion simultanée du potassium et du lithium dans le graphite ne conduit pas à un composé ternaire.

Le cliché de cristal tournant ainsi obtenu est l'un des meilleurs réalisés au laboratoire.

En effet, l'action, même modérée, de la vapeur de potassium seul sur un cristal unique, tend à dégrader ce dernier, les clichés de cristal tournant avaient donc été jusqu'à présent réalisés sur de petits fragments de composés pyrographite - lithium.

La dilution du potassium dans la vapeur de lithium est suffisante pour favoriser une insertion très modérée qui ne dégrade pas le cristal.

Le cliché obtenu confirme la maille proposée par WOLTEN :
présence d'un paramètre C égal à 4 fois la distance interplanaire et
extinction totale ou affaiblissement très important de la première
réflexion $hk0$ (à $4.26 \text{ \AA}$).

PROPRIETES DES COMPOSES GRAPHITE - LITHIUM

1 - MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE (selon l'axe $\vec{a}$)

Cette étude a pour but de mieux connaître la nature des liaisons dans les composés graphite - lithium.

Elles ont été réalisées à 297 et 77°K sur un composé du 1er stade préparé à partir d'un morceau de pyrographite (HOPG *) de dimensions 30 x 3 x 0.5 mm.

La méthode préconisée par UBBELOHDE (33) a dû être légèrement modifiée pour tenir compte de l'agressivité du lithium vis-à-vis du verre et du platine.

Nous l'avons donc adaptée de la manière suivante :

Sur l'échantillon de pyrographite, préalablement découpé, quatre fils d'acier inoxydable sont fixés à l'aide de pâte à l'argent (le platine, le nickel ou ses alliages disparaissent ou sont rendus cassants sous l'action du lithium).

La réaction est ensuite effectuée dans les conditions décrites précédemment (vapeur de lithium à 400°C).

(*) High Oriented Pyrographite de l'Union Carbide

La jonction avec les fils de mesure en platine est réalisée sous boîte à gants avec des cosses.

Les mesures sont faites sous vide dans un tube décrit sur la figure 18.

Le microhmmètre (*Fabelle M 132*) permet de réaliser les mesures en courant alternatif.

Les résultats figurent dans le tableau suivant : ($R_{297^{\circ}\text{K}}$ résistance de l'échantillon à 297°K)

	$R_{297^{\circ}\text{K}}$ (m Ω)	$R_{77^{\circ}\text{K}}$ (m Ω)	R_{77}/R_{297}
HOPG de départ	1	0.6	0.6
LiC_6	0.16	0.04	0.25

Ces valeurs ont été comparées à celles de MURRAY et UBBELOHDE (33) sur KC_8 :

	$\frac{\rho}{\rho_0}$ (*)	$\frac{\rho_{77}}{\rho_{297}}$
LiC_6	0.176	0.25
KC_8	0.25	0.137

(*) ρ : résistivité du composé
 ρ_0 : résistivité du pyrographite de départ

On voit que le rapport $\frac{\rho}{\rho_0}$ est à peu près le même pour LiC_6 et KC_8 , bien qu'il y ait moins d'atomes métalliques dans ce dernier.

Le rapport $\frac{\rho_{77}}{\rho_{297}}$ montre que la conductivité électrique de LiC_6 est nettement moins métallique que celle de KC_8

2 - PROPRIETES CHIMIQUES

On a vu que l'eau réagit sur les composés d'insertion. Le lithium inséré agit donc sur l'eau comme le métal libre en libérant de l'hydrogène.

La réaction de l'eau sur les composés avec libération d'hydrogène a servi à leur dosage (*voir détermination des formules*).

Par ailleurs, il a paru intéressant de comparer le comportement de LiC_6 vis-à-vis des gaz avec celui des composés graphite - potassium.

2 - 1 - Action de l'hydrogène (*qualité "U" de l'Air Liquide : 99.995 % de H_2 , $\text{O}_2 < 5 \text{ vpm}$, $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ vpm}$*).

Le volume de gaz sorbé par le composé solide est mesuré par voie manométrique (figure 19, courbe 20) et des prélèvements effectués en cours de réaction permettent l'étude aux rayons X de la phase solide.

Les résultats figurent dans le tableau 27.

La réaction débute à 70°C mais, même à 100°C, la vitesse reste très faible.

La coloration passe du jaune au brun puis au bleu et enfin au gris.

Le bon accord entre les formules des composés d'insertion, déduites des volumes de gaz sorbés d'une part et des analyses de la phase solide aux rayons X montre que le schéma réactionnel est :



Tempé- rature	temps (jours)	H ₂ sorbé (<i>lectures manométriques</i>)		R.X.	
		x	$\frac{C}{Li}$ at. insertion	stades	$\frac{C}{Li}$ at.
70°C	2	0.003			
	3	0.006			
	6	0.022			
	7	0.031	6.2		
	8	0.038	6.25		
	9	0.046	6.30		
	10	0.054	6.35		
90°C	14	0.090	6.60		
	15	0.098	6.65		
	16	0.107	6.72		
	22	0.2	7.5		
100°C	36	0.344	9.15	1 + 2	A : 9.25
	46	0.53	12.8	1 + 2 + 3	B : 13.1
	61	0.714	21	2 + 3	C : 18
	81	0.82	33.3	3(ε)+4+G	D : 41

TABLEAU 27 - ACTION DE L'HYDROGENE SUR LiC₆

Le terme de la réaction est un mélange de graphite et d'hydru-
drure de lithium.

Des composés de stade supérieur se forment intermédiaire-
ment comme l'indique le tableau 27.

Les variations de pression qui accompagnent les prélève-
ments d'échantillon ne modifient pas sensiblement l'allure de la cou-
che.

La sorption de l'hydrogène est donc indépendante de la
pression et sa vitesse est sans doute limitée par la vitesse de
migration des atomes de lithium. Ceci peut signifier que la forma-
tion d'hydru- se fait en dehors de la matrice carbonée.

La réaction de l'hydrogène avec LiC₆ est donc très diffé-
rente de celle de KC₈ qui forme le composé ternaire KH_{2/3}C₈.

La cause de cette différence réside à la fois dans la stabilité supérieure de l'hydrure de lithium et dans la stabilité moindre du composé de départ.

2 - 2 - Action de l'azote (qualité "R" de l'Air liquide : $O_2 < 10 \text{ vpm}$, $H_2 < 5 \text{ vpm}$, $A = 1000 \text{ vpm}$, $H_2O < 10 \text{ vpm}$).

L'azote n'est pas purifié avant réaction et il est introduit après balayage de l'installation.

La réaction se produit à la température ambiante après un temps de latence qui varie de quelques secondes à 15 heures environ. (*influence probable d'impuretés dans le gaz ou le composé*).

Quel que soit le temps de latence, le terme final de la réaction est le même : composé du 3ème stade et nitrure Li_3N . La réaction se propage depuis le fond du tube vers la surface où il reste toujours quelques particules jaunes de LiC_6 n'ayant pas réagi (*même après plusieurs jours de chauffage à $80^\circ C$*).

Ceci pourrait exclure une catalyse par la vapeur d'eau contenue dans l'azote.

La coloration passe du jaune au bleu - noir.

Une "cinétique" de la réaction a pu être relevée sur un des échantillons (Tableau 28). Elle est représentée sur la figure 21.

Cette courbe fait apparaître nettement un palier correspondant à une composition LiC_{40} , très compatible avec un composé d'insertion du 3ème stade tel que le fait apparaître le diagramme de rayons X sur le composé final. Ce diagramme comporte en outre les réflexions du nitrure Li_3N .

Ce composé ne change pas même après plusieurs jours de chauffage à $80^\circ C$.

Le bilan de la réaction peut s'écrire :

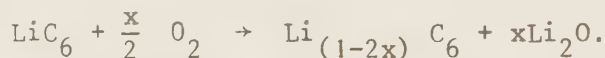


2 - 3 - Action de l'oxygène (oxygène industriel à 99.5% d'oxygène ; N_2 , A < 0.5%)

Le gaz n'est pas purifié avant réaction. Celle-ci ne débute qu'à 200°C. A cette température, la vitesse se situe entre celle de l'azote (à température ambiante) et celle de l'hydrogène (à 100°C) (courbe de la figure 22 - Tableau 29).

La coloration passe du jaune au brun puis au gris.

Le produit final, étudié aux rayons X, montre la présence du composé du 3ème stade et d'oxyde, compatible avec l'absorption d'oxygène si on admet le schéma suivant :



2 - 4 - Action du mélange $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ (azote "R" et hydrogène "U")

Cette étude a été effectuée dans le cadre d'essais de catalyse de la synthèse d'ammoniac par les composés d'insertion des métaux alcalins dans le graphite (34).

L'appareillage décrit sur la figure 23 a été mis au point par P. LAGRANGE (32). Le mélange des gaz est desséché et désoxydé au préalable par passage sur une colonne contenant un composé KC_8 .

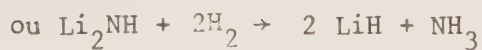
Le circuit des gaz est ouvert et l'ammoniac formé est dosé dans une cellule de conductivité (neutralisation d'une solution très diluée d'acide sulfurique).

Il se forme de l'ammoniac par passage du mélange gazeux sur LiC_6 chauffé à 180°C.

Le réactif évolue au cours de la réaction et passe du jaune (*1er stade*) au bleu (*2ème stade*) puis au gris.

Les rayons X montrent que le produit final contient du graphite, de l'hydrure, du nitrure et des traces d'amidure et d'imidure de lithium.

On peut donc se demander si l'ammoniac est formé par catalyse ou selon les réactions :



puisque, dans ces conditions, l'hydrure est très stable.



RESUME ET CONCLUSION

Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail peuvent être résumés comme suit :

1 - Les composés d'insertion du lithium dans le graphite, dont l'existence était discutée ont été préparés pour la première fois à l'état pur, selon deux méthodes :

. Action de la vapeur de lithium à 400°C sur le graphite en tube métallique scellé, qui conduit au composé de 1er stade LiC_6 de couleur jaune laiton, mais ne permet pas la préparation régulière de phases plus pauvres.

. Compression à froid de lithium et de graphite divisés, suivie d'une homogénéisation par recuit vers 200°C, qui permet de préparer des quantités notables de phases de toutes compositions.

Les composés de stades 2 et 3, de couleur bleue, et bleu - noir dont les formules idéales sont LiC_{12} et LiC_{18} peuvent présenter de très grands écarts à la stoechiométrie.

Les formules des composés de stades n supérieur à 3 sont incertaines mais vraisemblablement plus pauvres que les compositions idéales LiC_{6n} .

La structure du composé LiC_6 déterminée aux rayons X sur des échantillons préparés à partir de graphite pyrolytique ou de cristaux uniques est particulièrement simple. Les feuillets carbonés et

les couches métalliques en épitaxie sur eux se succèdent suivant une séquence $A\alpha A\alpha \dots$.

La maille est hexagonale, de paramètres $a = 4.305 \text{ \AA}$, $c = 3.706 \text{ \AA}$ et appartient au groupe spatial $P6/\text{mmm}$.

Le composé bleu LiC_{12} du 2ème stade qui comporte une succession de couches $A\alpha A\alpha A\alpha \dots$ est également hexagonal de paramètres $a = 4.288 \text{ \AA}$, $c = 7.063 \text{ \AA}$ et appartient au même groupe spatial $P6/\text{mmm}$.

Les structures des composés de stade supérieur à un dont la composition s'éloigne de la formule idéale LiC_6 restent incertaines.

2) Le carbure Li_2C_2 qui se forme par action de la vapeur sur le graphite ou les carbones à partir de 450°C est le même que celui qui se forme à plus haute température. (*structure orthorhombiques* $a = 3.64 \text{ \AA}$, $b = 5.44 \text{ \AA}$, $c = 4.83 \text{ \AA}$, groupe d'espace $I \text{ mmm}$).

3) Le lithium forme des composés riches avec toutes les variétés de carbone, y compris les carbones durs et en particulier les fibres.

4) Les mesures de conductivité montrent que les transferts électroniques, du lithium à la bande de conduction du graphite est moins marqué pour le lithium que pour les autres alcalins.

5) L'étude des propriétés chimiques montre que le lithium inséré réagit vis-à-vis de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote de façon très différente des autres alcalins :

- Avec l'hydrogène, il se forme de l'hydruure et non pas un composé ternaire du type $\text{KH}_{2/3}\text{C}_8$
- Il réagit avec l'azote pour former le nitrure Li_3N
- Avec l'oxygène, la réaction ne se produit qu'à 200°C alors que les composés des autres alcalins sont pyrophoriques.

CONCLUSION

A la suite de ce travail, il est possible de comparer l'action du lithium sur les carbones à celle des autres métaux alcalins.

Le comportement des alcalins légers (*lithium et sodium*) sur le graphite et les différentes variétés de carbone se différencie nettement du groupe très homogène des alcalins lourds.

Dans le cas du sodium, les différences tiennent à la très faible affinité vis-à-vis du carbone qui lui donne un comportement variable selon la nature du carbone.

Grâce à sa faible taille, le lithium s'insère plus facilement et a un comportement homogène vis-à-vis de toutes les variétés de carbone. Cependant les produits de la réaction sont différents de ceux des autres alcalins par la composition, la structure et la réactivité chimique.



ANNEXE 1

DISCUSSION DE L'HYPOTHESE DE HENNIG

G.R. HENNIG (4.5), se fondant sur des considérations thermodynamiques, estime qu'aucun composé d'insertion ne peut se former entre le lithium pur et le graphite pur. L'auteur considère un modèle purement ionique de la liaison pour admettre l'égalité des énergies réticulaires des composés d'insertion des divers métaux alcalins.

Or, même dans l'hypothèse d'une liaison ionique, deux remarques s'imposent :

- la formule des composés d'insertion du lithium dans le graphite est différente de celles des composés graphite - alcalins lourds et les énergies d'ionisation ramenées à l'atome de carbone sont donc différentes

- la taille de l'atome (*ou de l'ion*) de lithium entraîne un écartement très faible des feuillets carbonés.

Il en résulte d'une part une dépense d'énergie d'écartement moindre et une énergie réticulaire plus importante.

Ces remarques vont dans le sens d'une stabilisation des composés d'insertion du lithium.

D'autre part, le caractère purement ionique de la liaison

dans les composés graphite - métaux alcalins, déjà discutable pour les alcalins lourds, l'est d'avantage encore pour le lithium, élément de petit rayon, fortement polarisant.

Le caractère partiellement covalent des composés graphite - lithium peut être déduit de la variation de la distance carbone - carbone dans les composés riches en métal (*voir étude structurale*).

Afin de réfuter cette hypothèse, nous avons préparé des composés à partir de réactifs très purs (*lithium à 0.27% d'oxygène en poids soit 1 atome d'oxygène pour 1700 atomes de lithium*) dans des tubes en cuivre soigneusement dégazés. Ces derniers sont désoxydés par hydrogène puis celui-ci est éliminé par chauffage sous vide à 550°C pendant 24 heures.

Ces conditions opératoires permettent d'exclure des taux d'oxygène ou d'hydrogène nécessaires à l'insertion du lithium dans le graphite, selon HENNIG (*1 atome d'oxygène ou d'hydrogène pour 60 de carbone*).

On obtient alors, à 400°C, le composé pur du 1er stade.

ANNEXE 2

TENSION DE VAPEUR DU LITHIUM ET DONNEES COMPARATIVES SUR LES COMPOSES D'INSERTION

D'après FISCHER et SCHROETER (35), le lithium distille sous vide dès 575°C. En réalité, à partir de 400°C, il est possible d'obtenir des composés d'insertion par action de la vapeur de lithium.

La tension de vapeur a été mesurée par différents auteurs et dans des domaines de température variés (36), (37), (38).

Les valeurs trouvées sont voisines :

T°C	427	459	490	528	563	572
BOGROS		$0.97 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$13.5 \cdot 10^{-3}$
MAUCHERAT			$2 \cdot 10^{-3}$	$6.48 \cdot 10^{-3}$	$17.2 \cdot 10^{-3}$	$21.9 \cdot 10^{-3}$
DOUGLAS	$2.84 \cdot 10^{-4}$			$7.76 \cdot 10^{-3}$		

TABLEAU 27 - TENSION VAPEUR DU LITHIUM (torr)

DOUGLAS donne une équation valable de 180 à 1100°C :

$$\log_p (\text{atm}) = 10.1184 - \frac{8442,53}{T} - 1.6409 \log T + 2.5968 \frac{T}{10^4}$$

Le tableau suivant donne quelques propriétés comparées des alcalins, ainsi que quelques grandeurs utiles à l'étude de l'insertion :

	Li	K	Rb	C ₃
Electronégativité (Pauling)	1.0	0.8	0.8	0.7
I (kcal/at. g)	124	100	96	90
T° Fusion (°C)	180	63.7	38.9	28.7
T° Ebull (°C)	1336	760	688	690
P _{350°C} ^(*) (Torr)	10 ⁻⁴	1.7	5	7.6
P _{400°C} ^(*) (Torr)	2.10 ⁻⁴	2.7	14.5	21
P _{450°C} ^(*) (torr)	8.10 ⁻⁴	14.3	38	50
R _{at.} ^o (Å)	1.56	2.35	2.48	2.67
R _{ion} ^o (Å)	0.60	1.33	1.48	1.69
$\frac{\Delta l}{l_0}$ ^(**) %	10.9	59	69	76
$\frac{\Delta M}{M_0}$ ^(**) %	9.2	40.6	88	138

TABLEAU 28

(*) D'après BOGROS pour le lithium

D'après BOUILLA et coll. (39) pour K, Rb, Cs.

(**) pour le composé le plus riche en métal soit LiC₆ ou MC₈

D'après ces valeurs, il est évident que les composés du lithium seront plus difficiles à préparer (*tension de vapeur, énergie d'ionisation*), moins ioniques (*électronégativité*) et plus difficiles à étudier (*prise de masse, allongement*) que les composés semblables avec les alcalins lourds.

La pression de vapeur est en particulier 10^{-4} fois moins élevée que celle du potassium dans le domaine 350 - 450°C, cependant la réaction se produit.

Le lithium offre cependant quelques avantages par rapport aux autres métaux alcalins : il forme un nitrure très stable jusque vers 600°C et joue ainsi le rôle d'un "getter". D'autre part, il est assez peu oxydable et ses composés d'insertion ne sont pas pyrophoriques, ce qui facilite leur maniement.

ANNEXE 3

COMPARAISON DES INTENSITES DES DIFFERENTES RAIES 00n

DES COMPOSES GRAPHITE - LITHIUM DE STADE n

Différents composés d'insertion sont représentés sur la figure 5.

L'intensité des raies 00n est proportionnelle au facteur de structure $|F_{00n}|^2$ donné par l'expression

$$F_{00n}^2 = \left| \sum_r f_r \cos 2\pi n z_r \right|^2 + \left| \sum_r F_r \sin 2\pi n z_r \right|^2$$

où f_r est le facteur de diffusion de l'atome r de cote z_r .

Par raison de symétrie de la maille, tous les termes en sinus sont nuls ou s'annulent deux à deux :

$$|F_{00n}|^2 = \left| \sum_r f_r \cos 2\pi n z_r \right|^2$$

soit, pour un composé de formule LiC_x :

$$|F_{00n}|^2 = \left| f_{\text{Li}} \cos \pi n + 2x_1 f_c \cos 2\pi n z_c + x_2 f_c \cos 0 \right|^2 \quad (1)$$

$$\text{avec } x = 2x_1 + x_2$$

L'intensité des raies 00n, ramenées à l'unité de volume, calculée à partir de l'expression (1) peut s'écrire :

$$I'_{(v)} = \left| f_{\text{Li}} \times \frac{1}{V_M} \cos \pi n + 2x_1 f_c \times \frac{1}{V_M} \cos 2\pi n z_c + x_2 f_c \times \frac{1}{V_M} \cos 0 \right|^2$$

avec $I'_{(v)}$: intensité ramenée à l'unité de volume et V_M le volume de la maille LiC_x . En toute rigueur, il faut tenir compte du léger déca-

lage angulaire entre les différentes réflexions et de son influence sur f_{Li} , f_c et sur le facteur de Lorentz - polarisation et considérer en réalité $I(v) = I'(v) \times L.P.$ (*)

Les valeurs de f_{Li} et f_c ont été calculées à partir des International Tables for X Ray Crystallography (40), celles de L.P à partir du GUINIER (41).

	1er stade LiC ₆	2ème stade LiC ₁₂ LiC ₁₈		3ème stade LiC ₁₈ LiC ₂₇	
f_{Li}	2.0	1.96		1.93	
f_c	4.6	4.5		4.45	
LP_{Cu}	43.4	38.5		37.5	
LP_{Mo}	210	192		188	
z_c	0	0.2375		0.3557	
$\cos 2\pi n z_c$	1	- 0.988		0.9775	
V	35.2	67	100.1	98.8	147.7
$ F_{00n} $	25.6	51.39	78.07	76.96	117.92
$I'(v)$	0.527	0.586	0.60	0.608	0.638
$I'(v)_{Cu}$	22.85	22.8	23.1	22.5	23.6
$I'(v)_{Mo}$	110.8	112.5	115.2	114.3	119.8

TABEAU 29 - VALEURS DES INTENSITES DES DIFFERENTES RAIES 00n DES COMPOSES DE STADE n = 1, 2 et 3

(*) $L.P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\alpha) \sin \theta \cos^2 2\theta}$ = facteur de Lorentz-polarisation pour un diagramme de poudres au compteur pour les cristaux minces, de grande taille, nous avons pris :
 $L.P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin \theta (1 + \cos^2 2\alpha)}$ puisque les mesures ont été faites au compteur avec un montage comportant un monochromateur à lame de quartz $\alpha = 13^\circ 21'$ avec une anticathode de cuivre.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M. GUNTZ *C.R. Acad. Sc. Paris* 123 (1896) 1273
- 2 - K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH *Z. anorg. allgem. Chem.*, (1926) 158
- 3 - A. HEROLD *Bull. Soc. Chim. France* 187 (1955) 999
- 4 - G.R. HENNIG *Progress in Inorganic Chemistry* 1 (1959) 125
- 5 - M. DZURUS, G.R. HENNIG et G.L. MONTET *Proceeding of the 4th Conference on Carbon - Pergamon Press* (1965) 165
- 6 - A. METROT *Thèse Nancy* 1969
- 7 - M. CATTE *Microthèse Nancy* 1964
- 8 - M. BAGOUIN, D. GUERARD et A. HEROLD *C.R. Acad. Sc. Paris* 262 (1966) 557
- 9 - R. JUZA et V. WEHLE *Natur* 52, n° 20 (1965) 560
- 10 - D. GUERARD et A. HEROLD *C.R. Acad. Sc. Paris* 275 (1972) 571
- 11 - A. AUBRY, D. GUERARD et M. LELAURAIN *Article à paraître au Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*
- 12 - D. GUERARD et A. HEROLD *Article à paraître*
- 13 - W. RÜDORFF et E. SCHULTZE *Abgew. Chem.* 66 (1954) 305
- 14 - O. RÜBISCH *Thèse Tübingen* (1956)
- 15 - Cl. STEIN, J. POULENARD, L. BONNETAIN et J. GOLE *C.R. Acad. Sc. Paris* 260 (1965) 4503
- 16 - Cl. STEIN, L. BONNETAIN et J. GOLE *Bull. Soc. Chim. France* 10 (1966) 3166
- 17 - M. NOMINE et L. BONNETAIN *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol* 66 (1969) 1731
- 18 - CO-MINH-DUC et J. GOLE *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol* 69 n° 6 (1972) 986
- 19 - Ch. MAI, R. RIVIERE, J. GOLE, CO-MINH-DUC *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol* 69 n° 6 (1972) 991
- 20 - D. GINDEROW et R. SETTON *Carbon* 6, n° 1 (1968) 81

- 21 - D. BILLAUD, B. CARTON, A. METROT et A. HEROLD *Bull. Soc. Chim. France*, n° 6 (1973) 2259
- 22 - BOBDANSKY et SCHINS *J. Inorg. nucl. Chem.* 29 (1967) 2173
- 23 - B. CARTON *Thèse Nancy* (1971)
- 24 - J. TOURET *Norges Geol. Unders* 257 (1968) 10
- 25 - G.M. WOLTEN *NAA - SR*, 1960, p. 4545
- 26 - D. BERGER, B. CARTON, A. HEROLD et A. METROT *C.R. Acad. Sc. Paris* 271 (1960) 837
- 27 - D.R. SECRIST et L.G. WISNYI *Acta Cupt.* 15 (1962) 1042
- 28 - R. JUZA et V. WEHLE *Z. anorg. Chem.* 352 (1967) 252
- 29 - H. MOISSAN *C.R. Acad. Sc. Paris* 122 (1896) 362
- 30 - A. HEROLD, M. COLIN, J.F. MARÊCHE et J.C. RAT *Bull. Soc. Chim. France* 8 (1972) 3061
- 31 - D. BILLAUD *Thèse Nancy* 1973
- 32 - P. LAGRANGE *Thèse spécialité, NANCY* (1973)
- 33 - J.J. MURRAY et A.R. UBBELOHDE *Proc. Roy. Soc. A* 312 (1969) 371
- 34 - M. SUDO, M. ICHIKAWA, M. SOMA, T. ONISHI et K. TAMARU *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 1174
- 35 - FISCHER et SCHROETER *Ber.* 43 (1914) 455
- 36 - BOGROS *C.R. Acad. Sc. Paris* 499 (1930) 191 et 322
- 37 - M. MAUCHERAT *C.R. Acad. Sc. Paris* 208 (1939) 499
- 38 - DOUGLAS et coll. *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2144
- 39 - Ch. F. BONILLA, D.L. SAWHNEY et M.M. MAKANSI *Transactions of the ASTM* 55 (1962) 877
- 40 - INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY *Kynoch Press - BIRMINGHAM* 1965
- 41 - A. GUINIER *Théorie et techniques de la radio-cristallographie - Dunod - Paris - 1956*

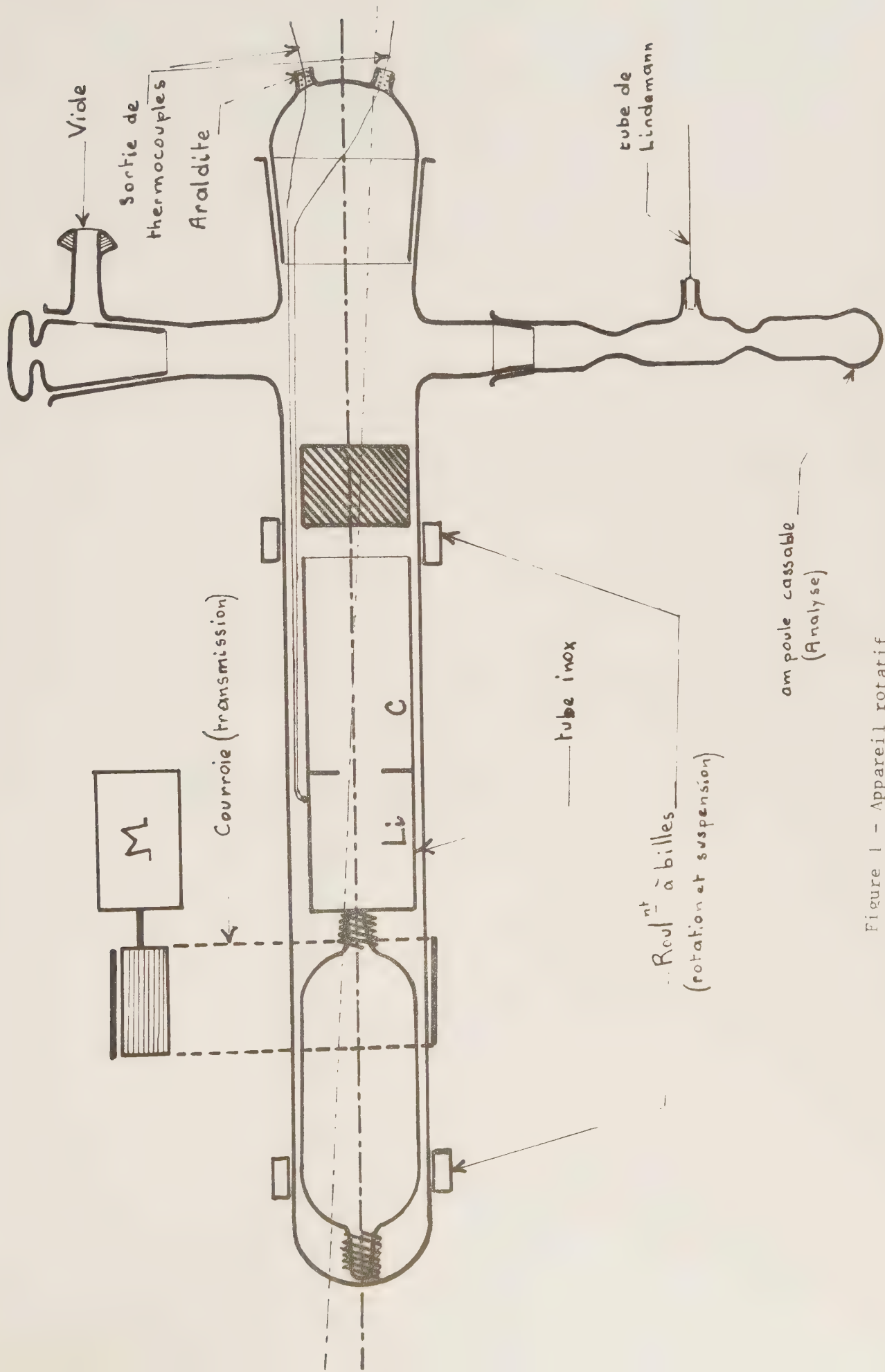


Figure 1 - Appareil rotatif



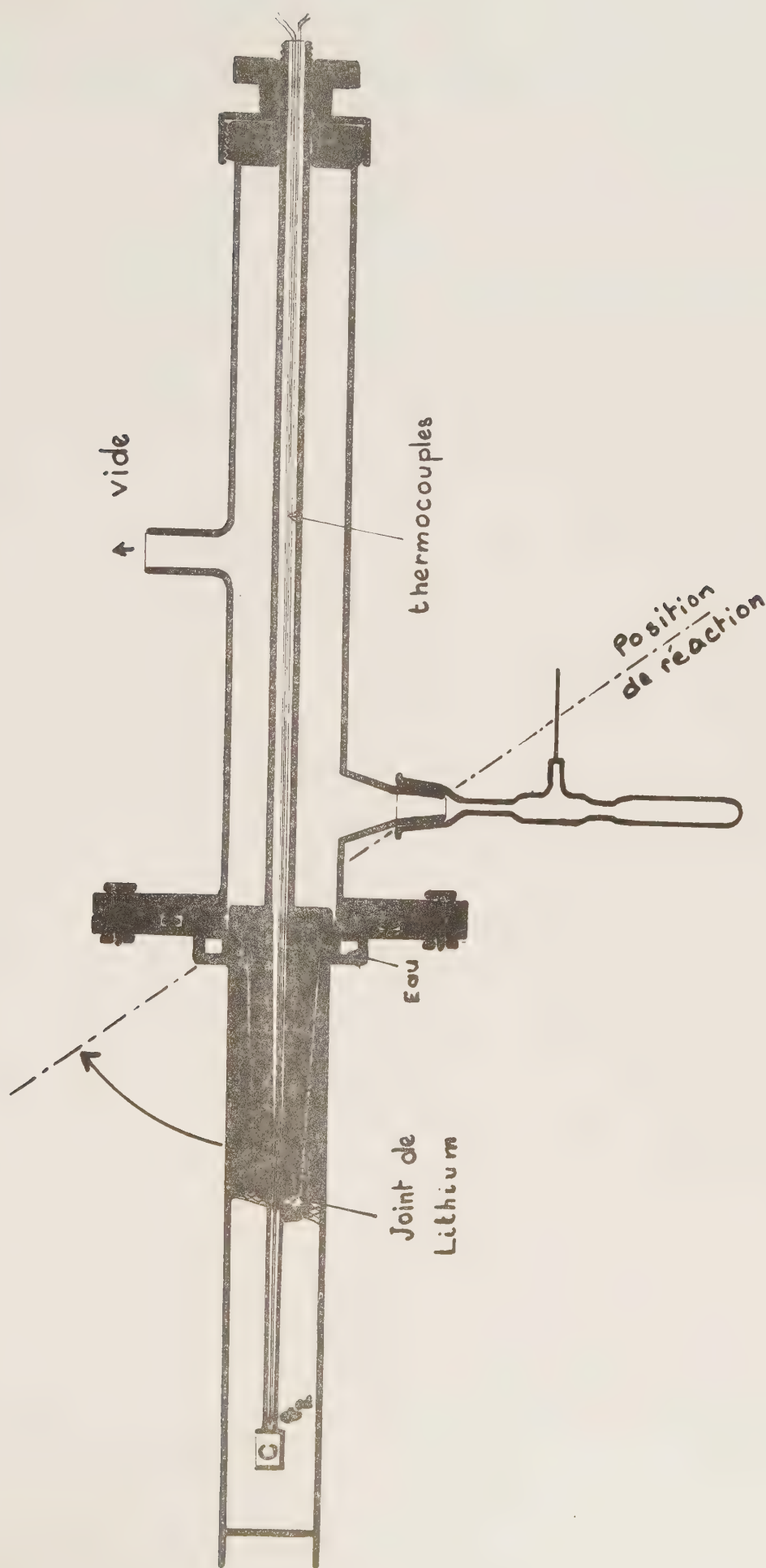
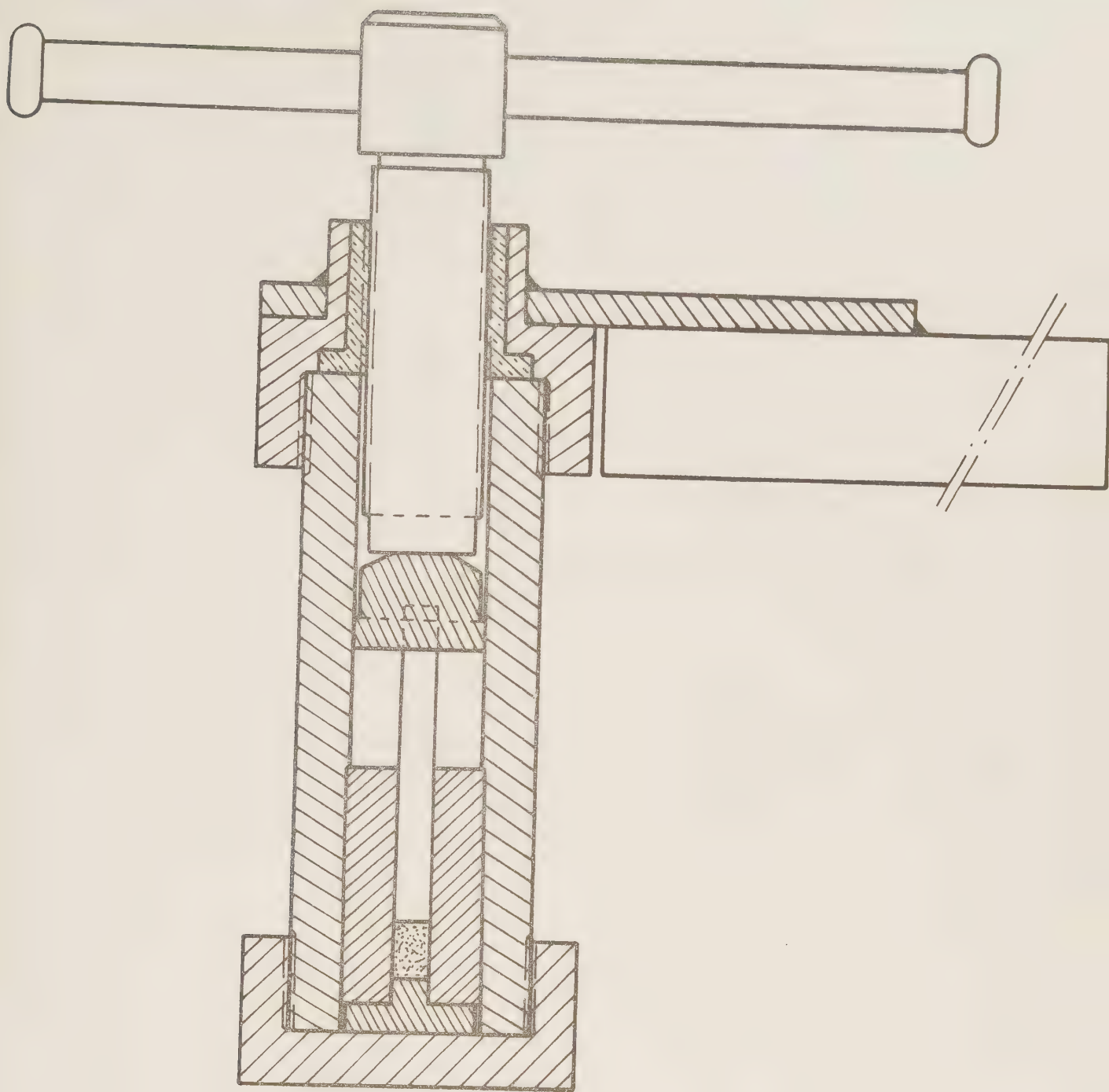


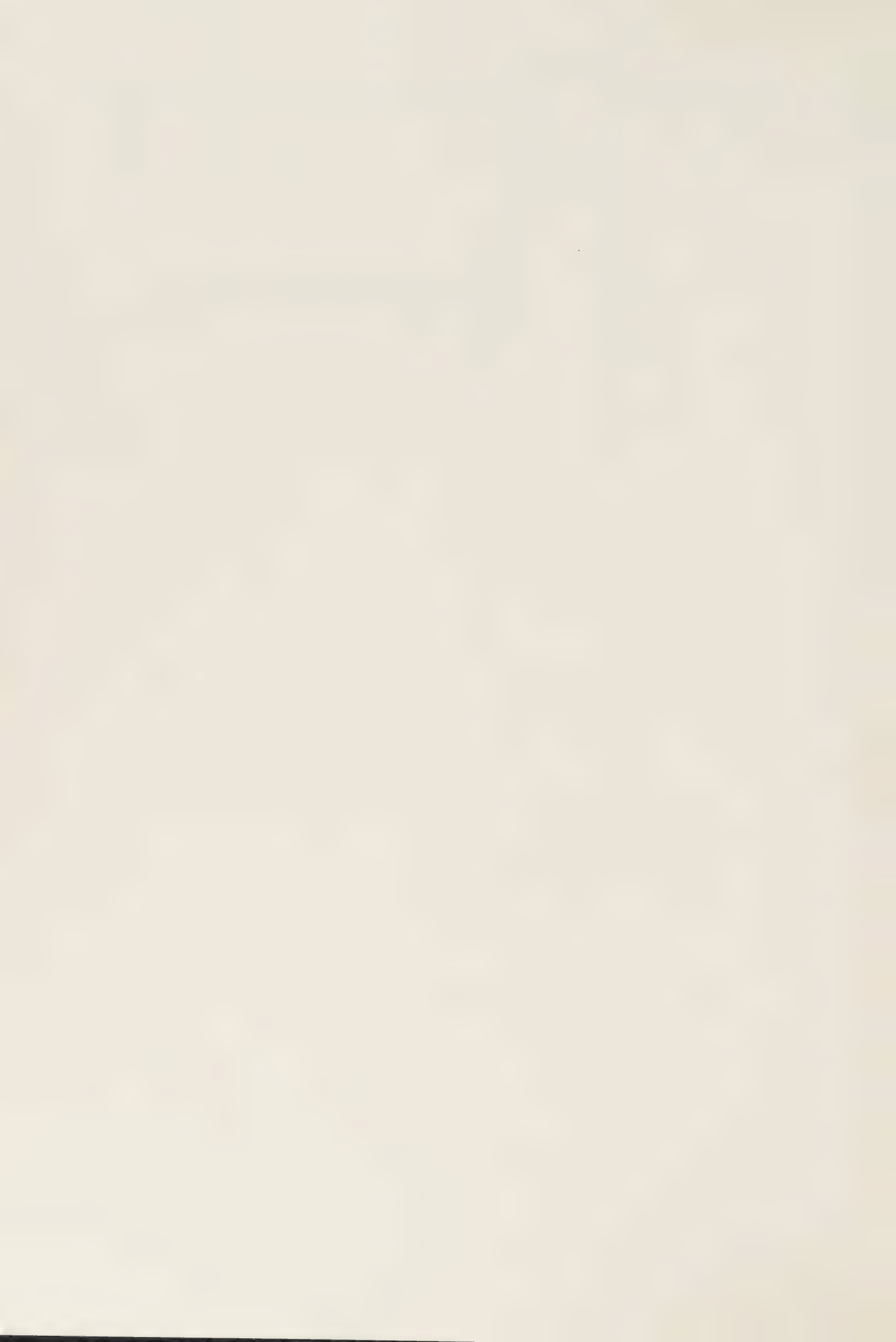
Figure 2 - Appareil à joint de lithium





Presse à pastiller

Figure 3



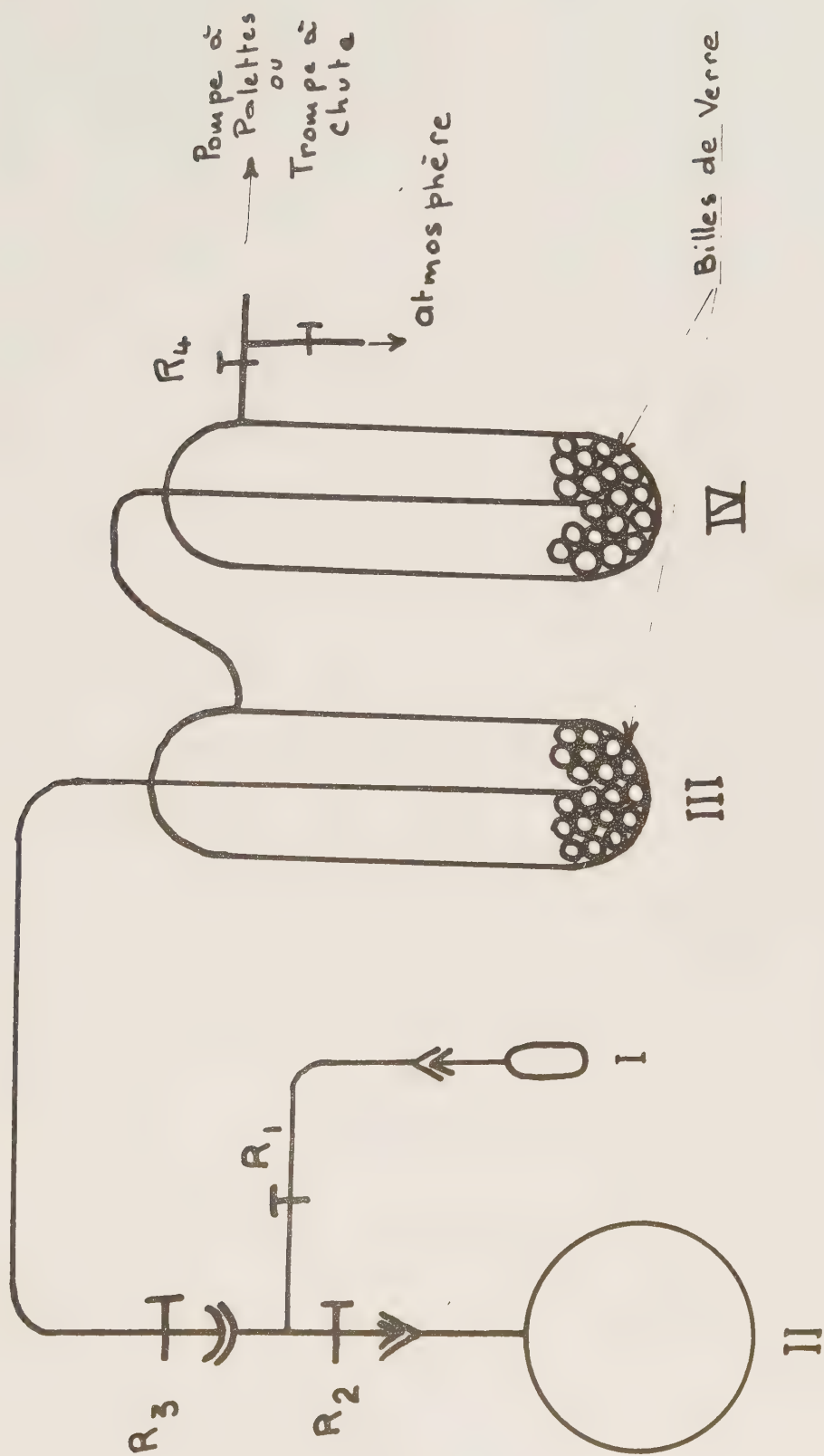
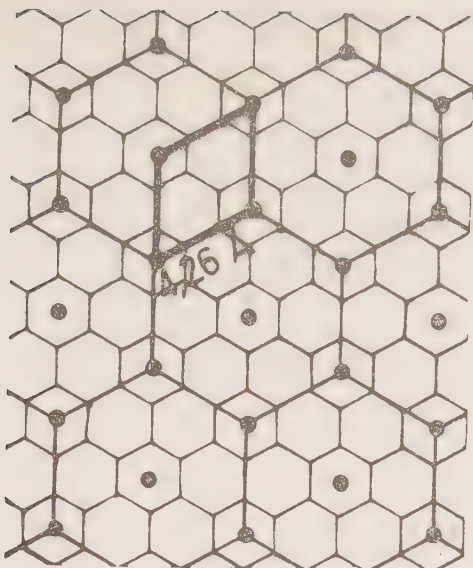
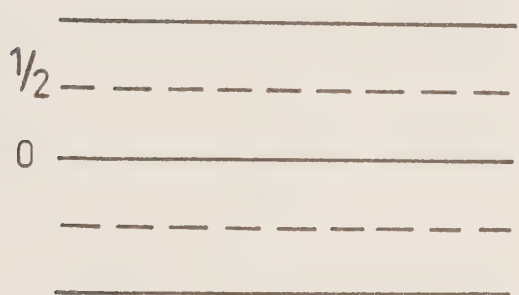


Figure 4 - Appareillage d'analyse chimique

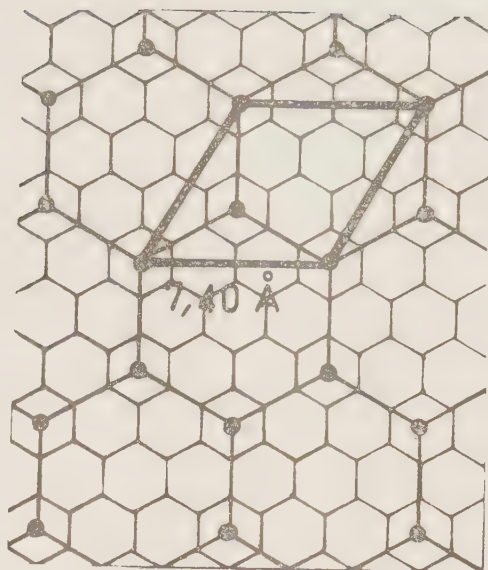




"STRUCTURE" HEXALE
(type Li C₆)



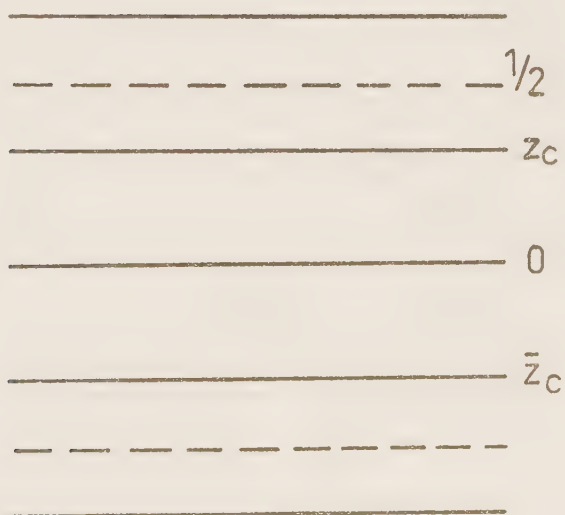
1^{er} stade



"STRUCTURE" ENNEALE
(type Li C₁₈)



2^e stade



3^e stade

Figure 5 - Composés d'insertion du lithium



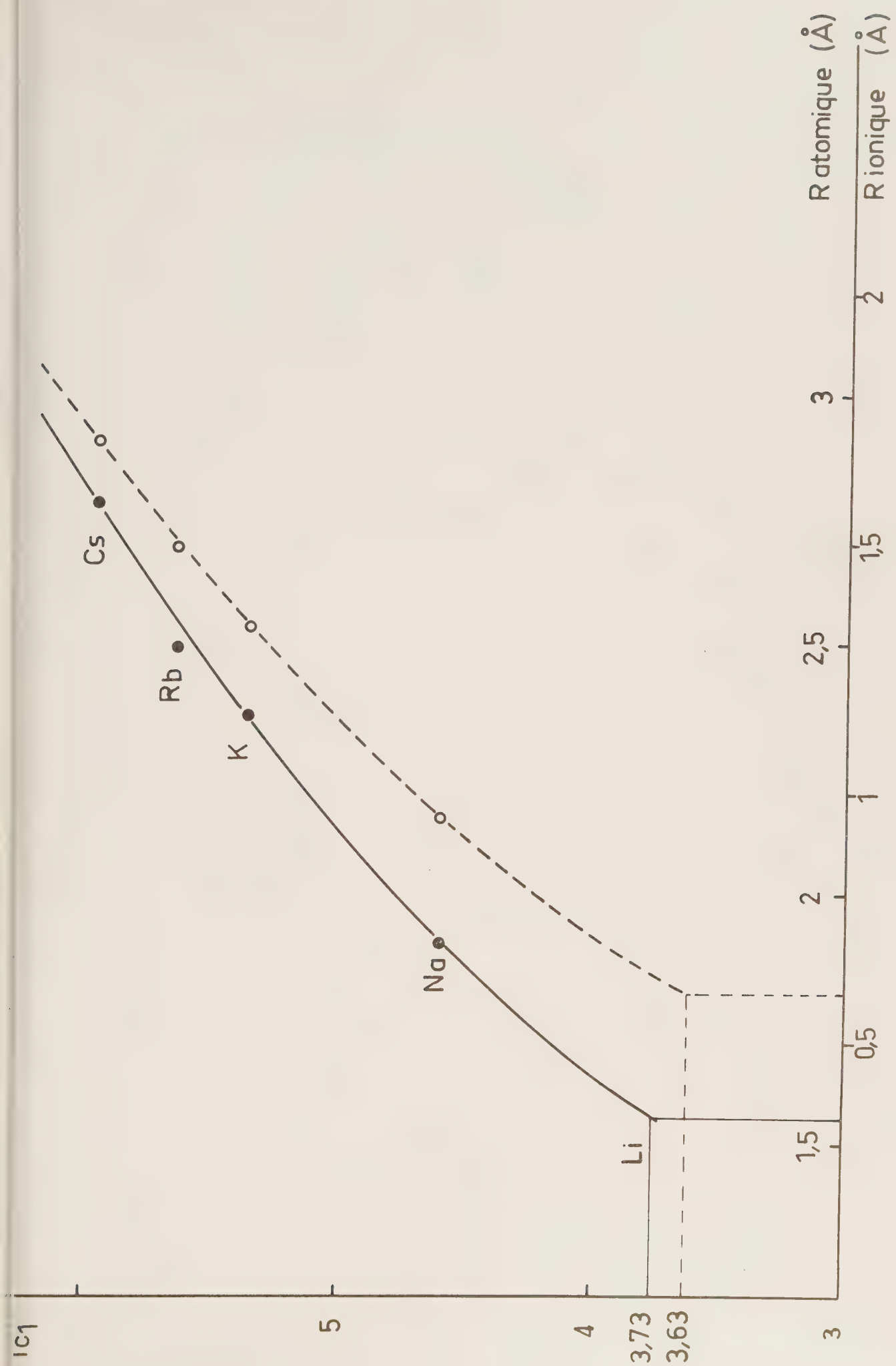


Figure 6 - Valeur de I_{c1}



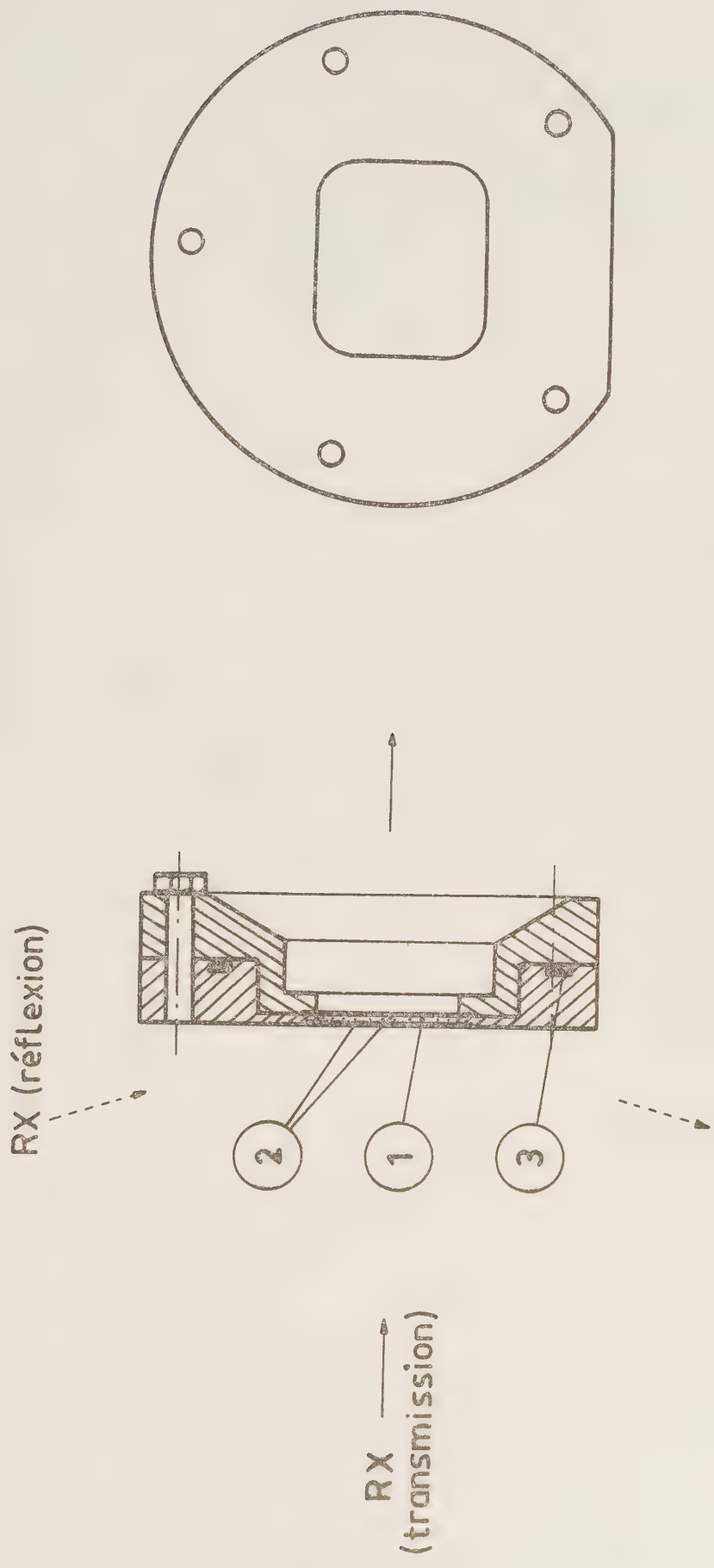
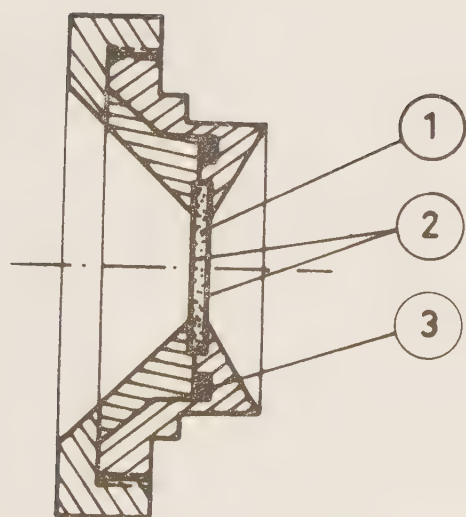
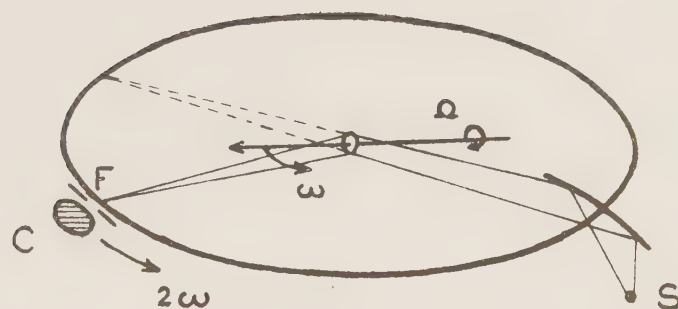


Figure 7 - Cellule réflexion - transmission

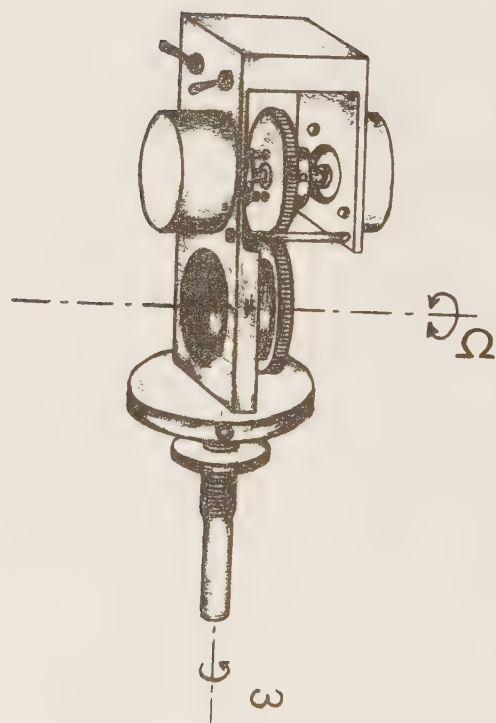


A



- 1 - échantillon
2 - plaques de béryllium
3 - joint d'étanchéité

B



C

A - Schéma général - B - Cellule - C - Dispositif adaptable au goniomètre

Figure 8 - Montage pour l'étude des hk0 sur paillettes de Norvège



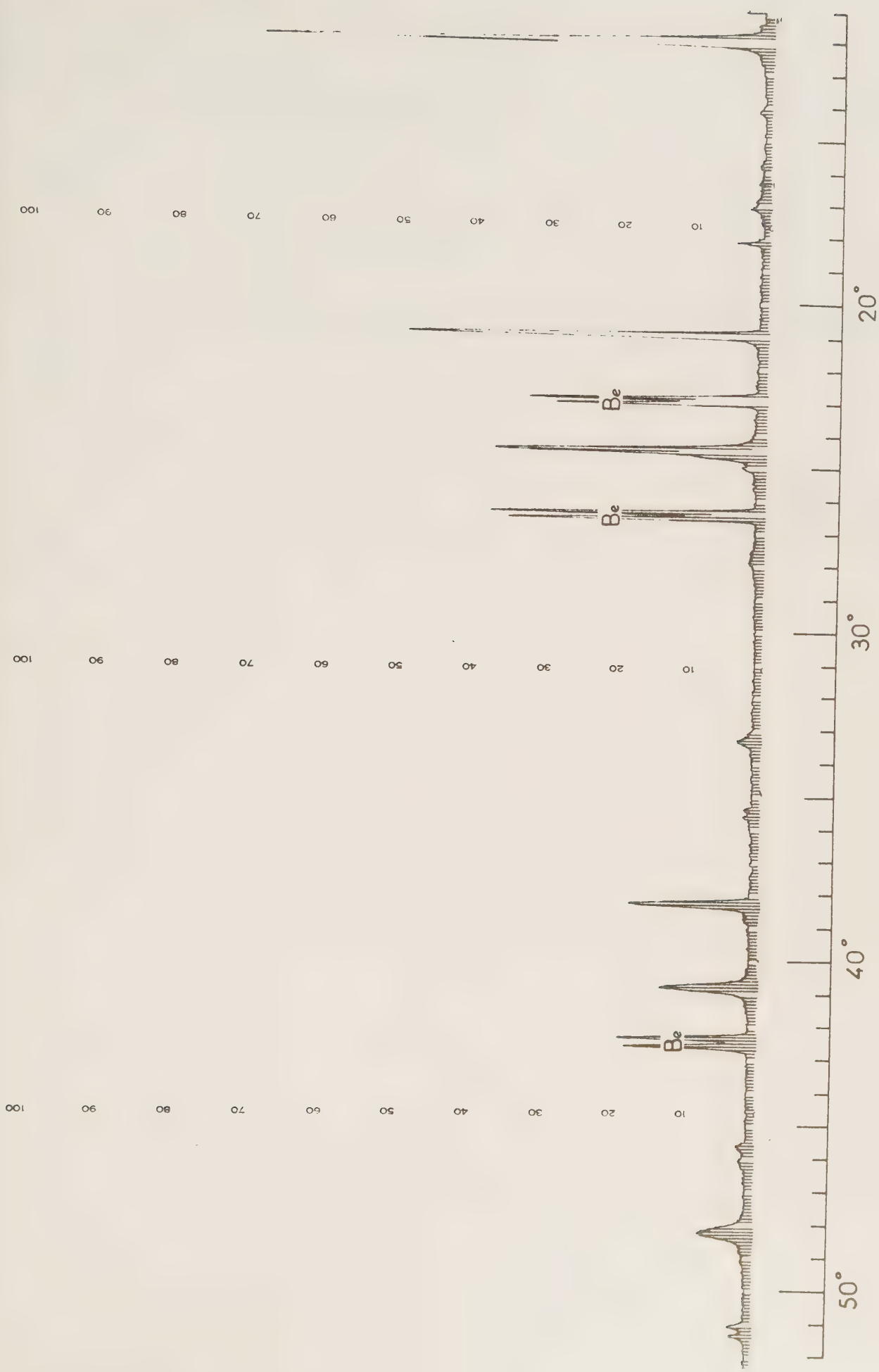


Figure 9 - Composé du 1er stade LiC_6
Diagramme de poudre - Anticathode : cuivre



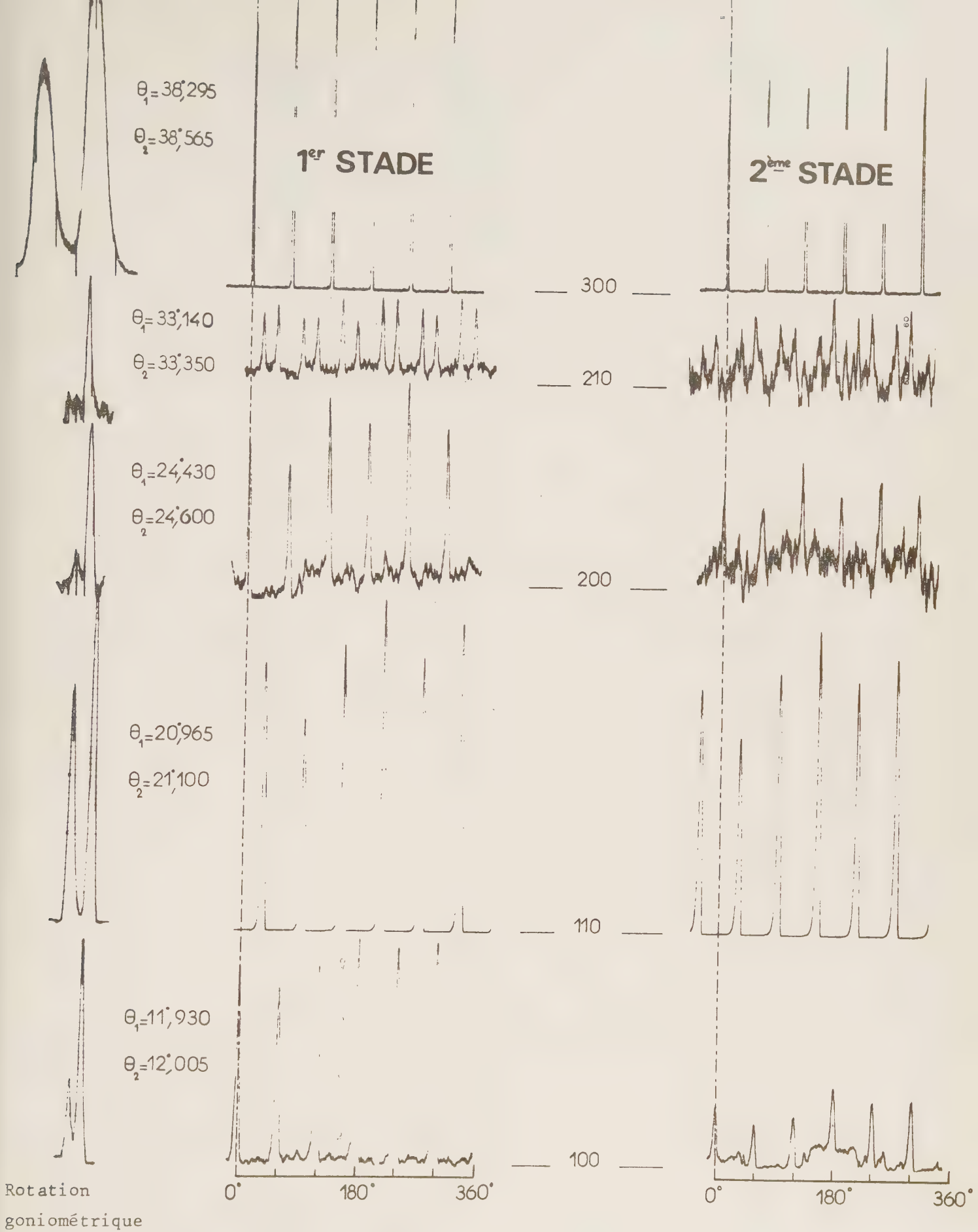


Figure 10 - Réflexions hk0 sur paillettes de Norvège

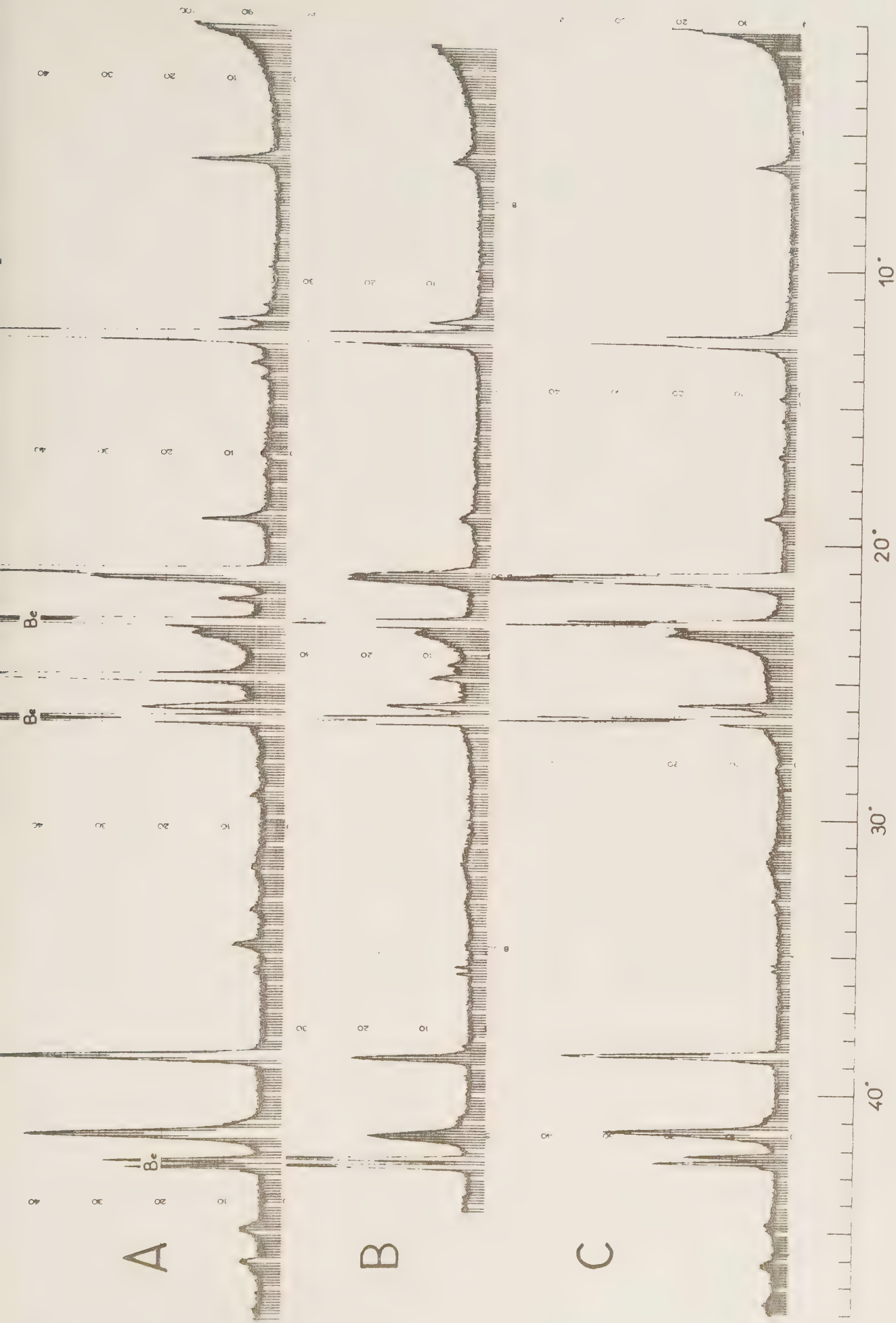
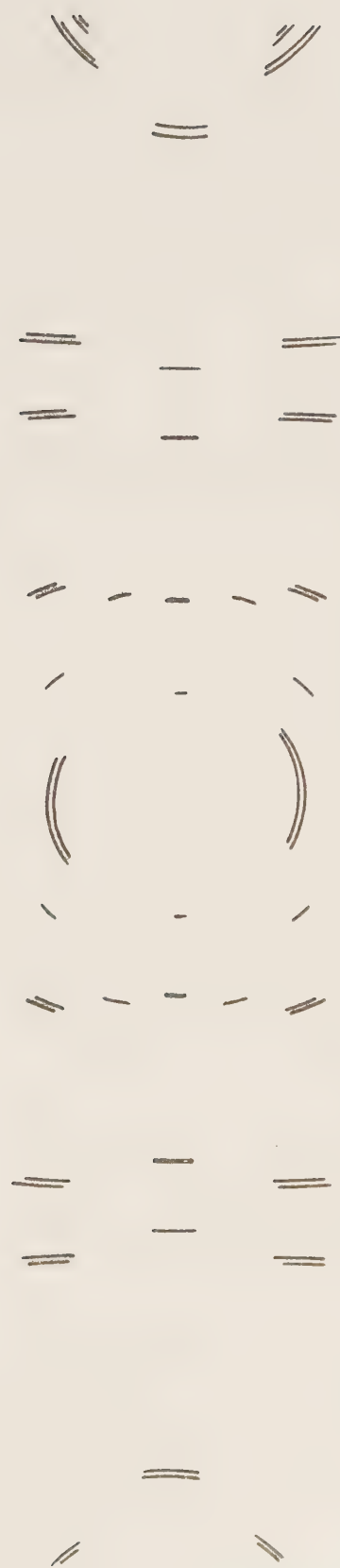


Figure 11 - Composés du 2ème stade - Diagrammes de poudres - Anticathode - cuivre



Graphite - Lithium

Figure 12 - Cliché de cristal tournant (*mélange des stades 1 et 2*) - Anticathode : cuivre

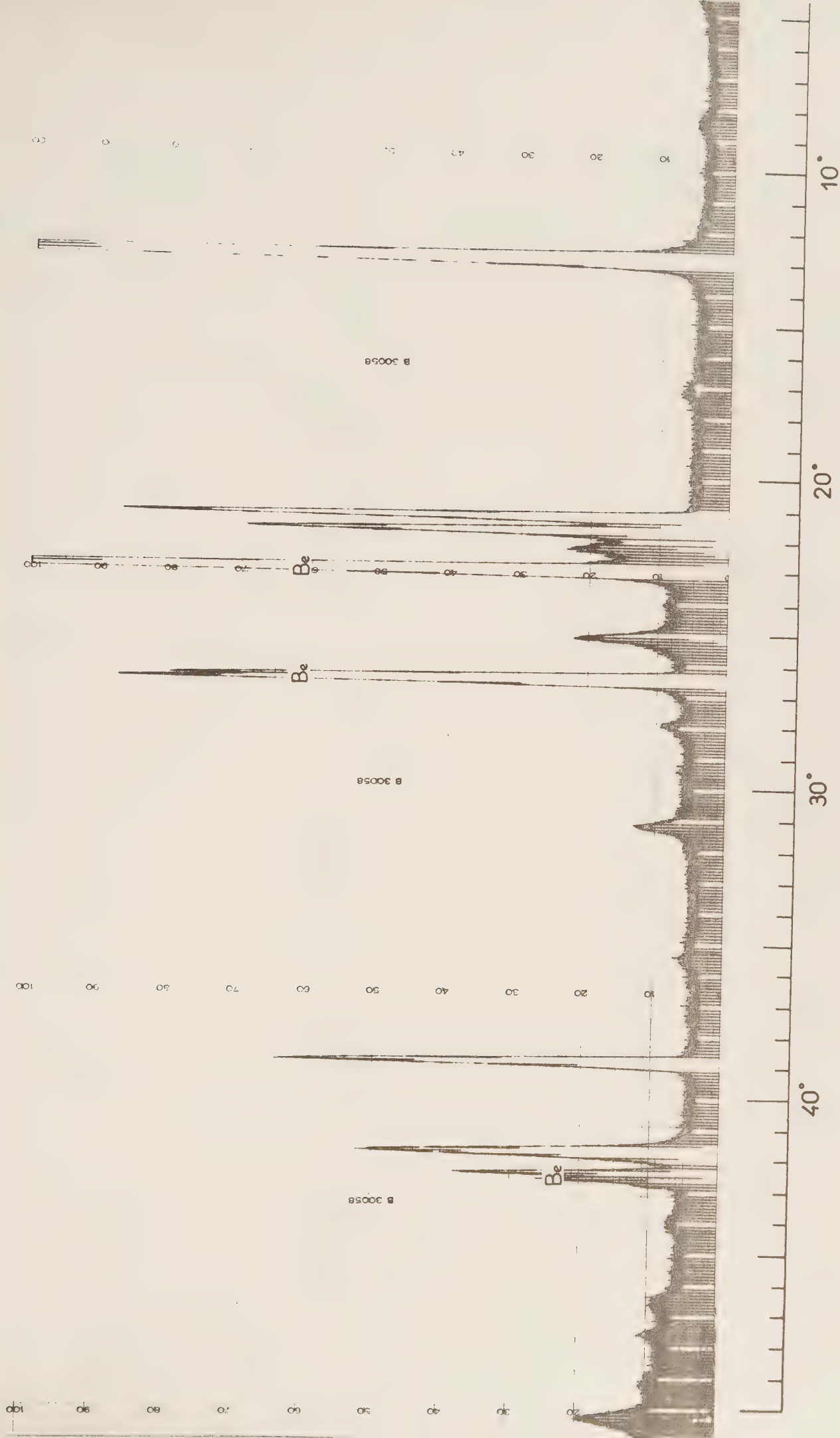


Figure 13 - Composé du 3ème stade - Anticathode : cuivre

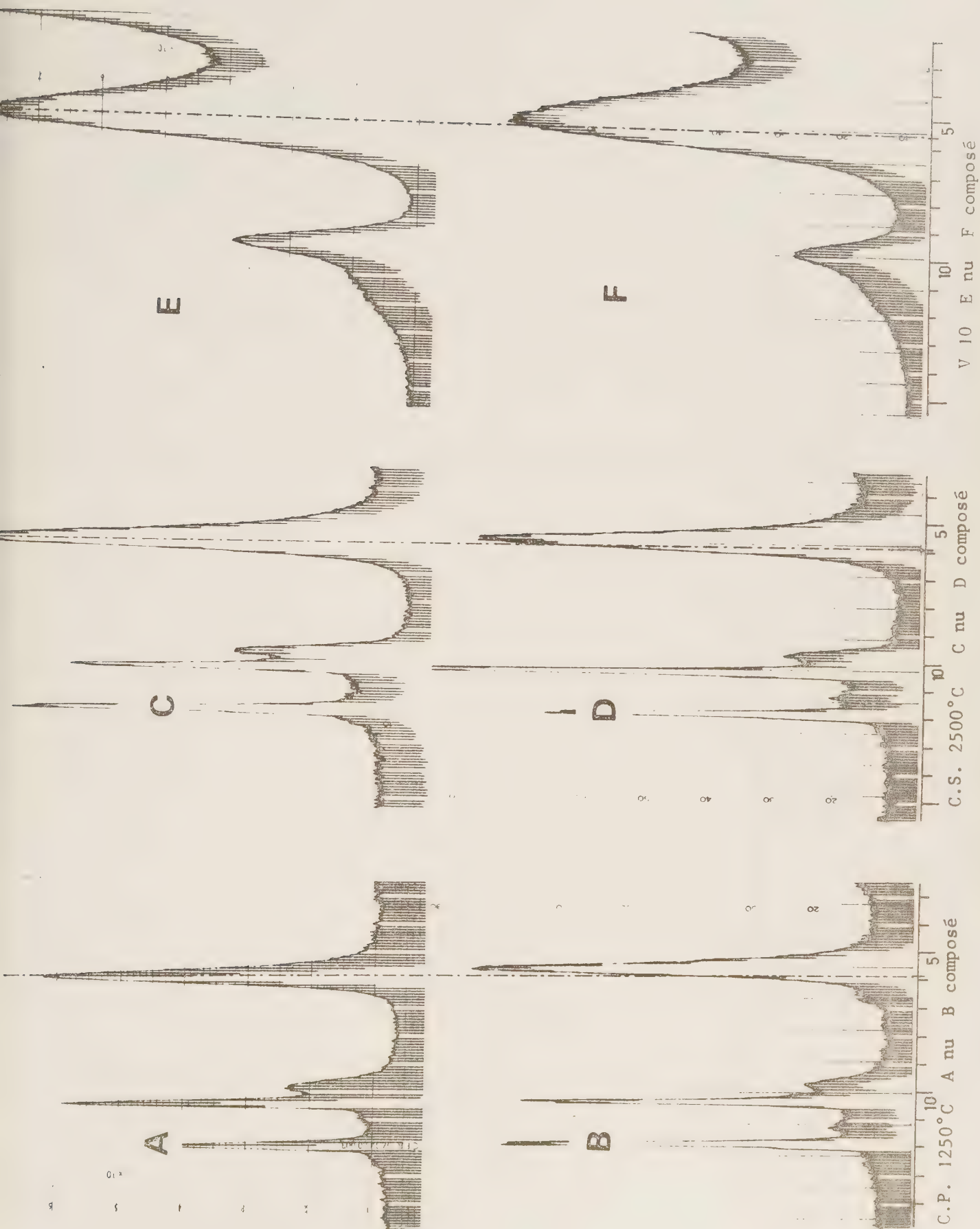


Figure 14 - Composés cokes - lithium

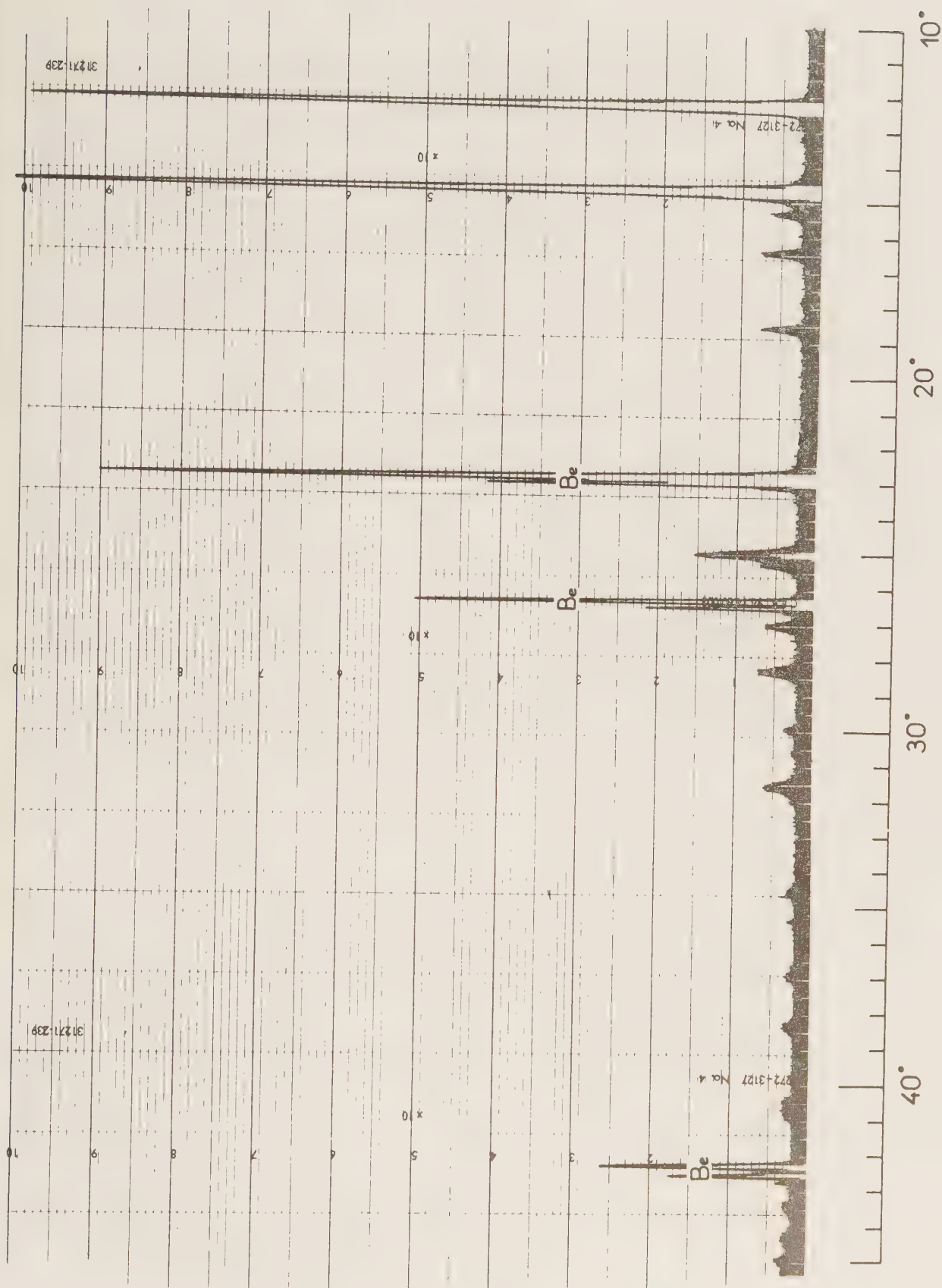


Figure 15 - Carbure Li_2C_2 - Diagramme de poudre - Anticathode : cuivre

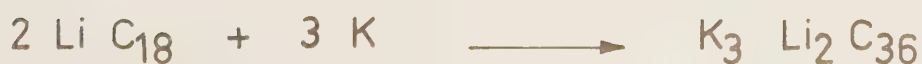
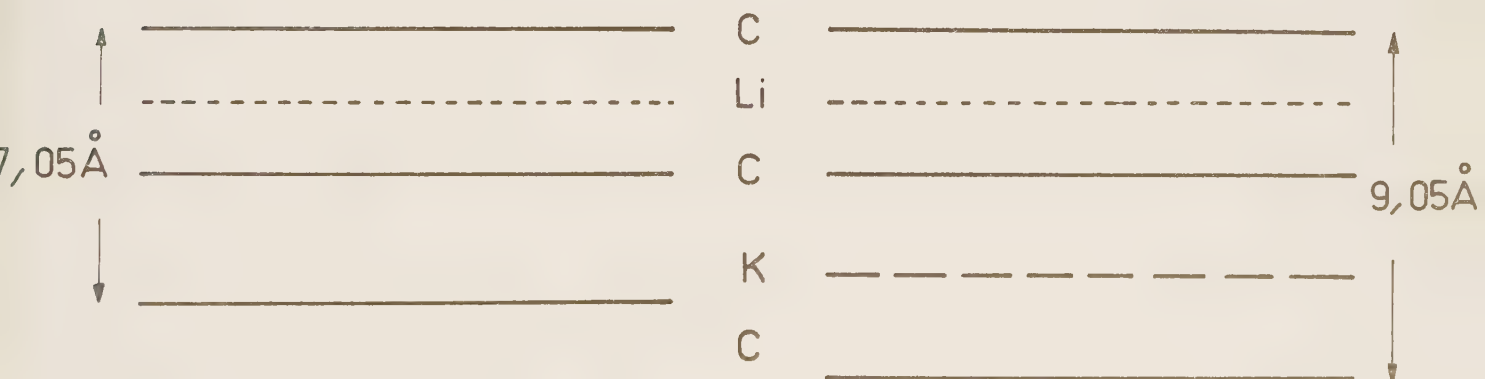
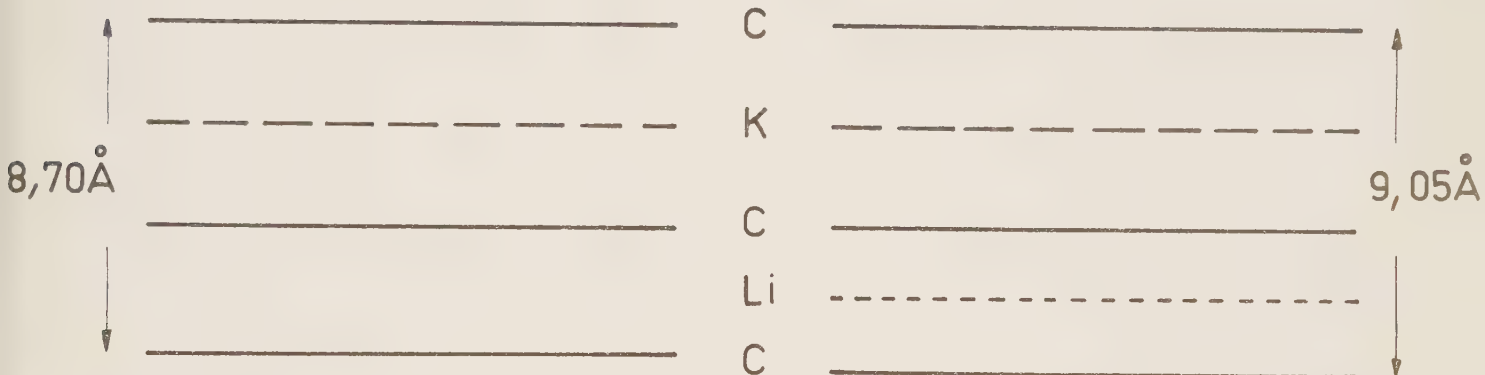
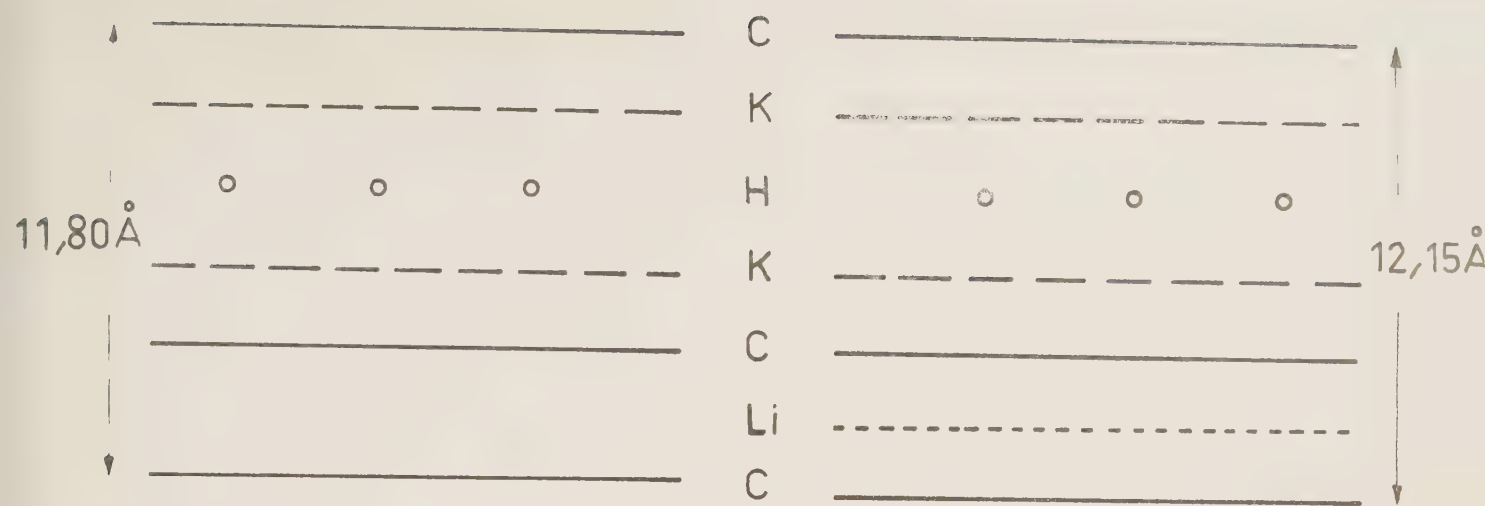


Figure 16 - Composés de biinsertion graphite lithium-potassium



Raies imputables seulement à LiC_6

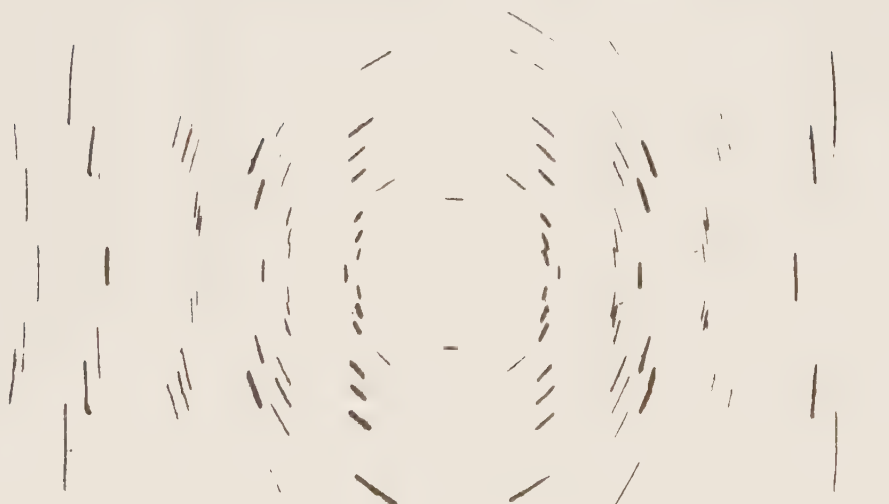


Figure 17 - Cliché de cristal tournant $2\text{KC}_8 + \text{LiC}_6$

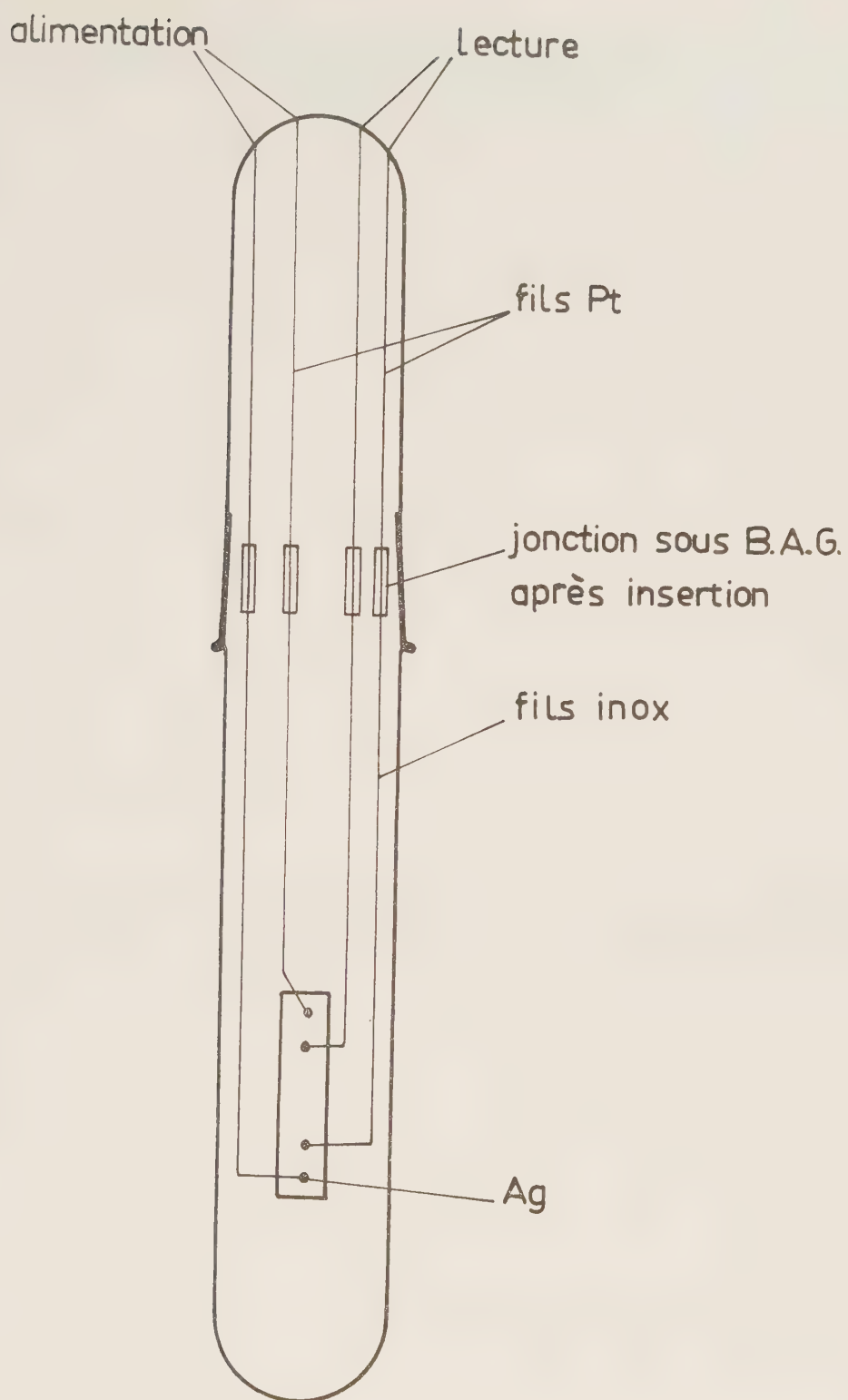


Figure 18 - Appareil pour la mesure de conductivité

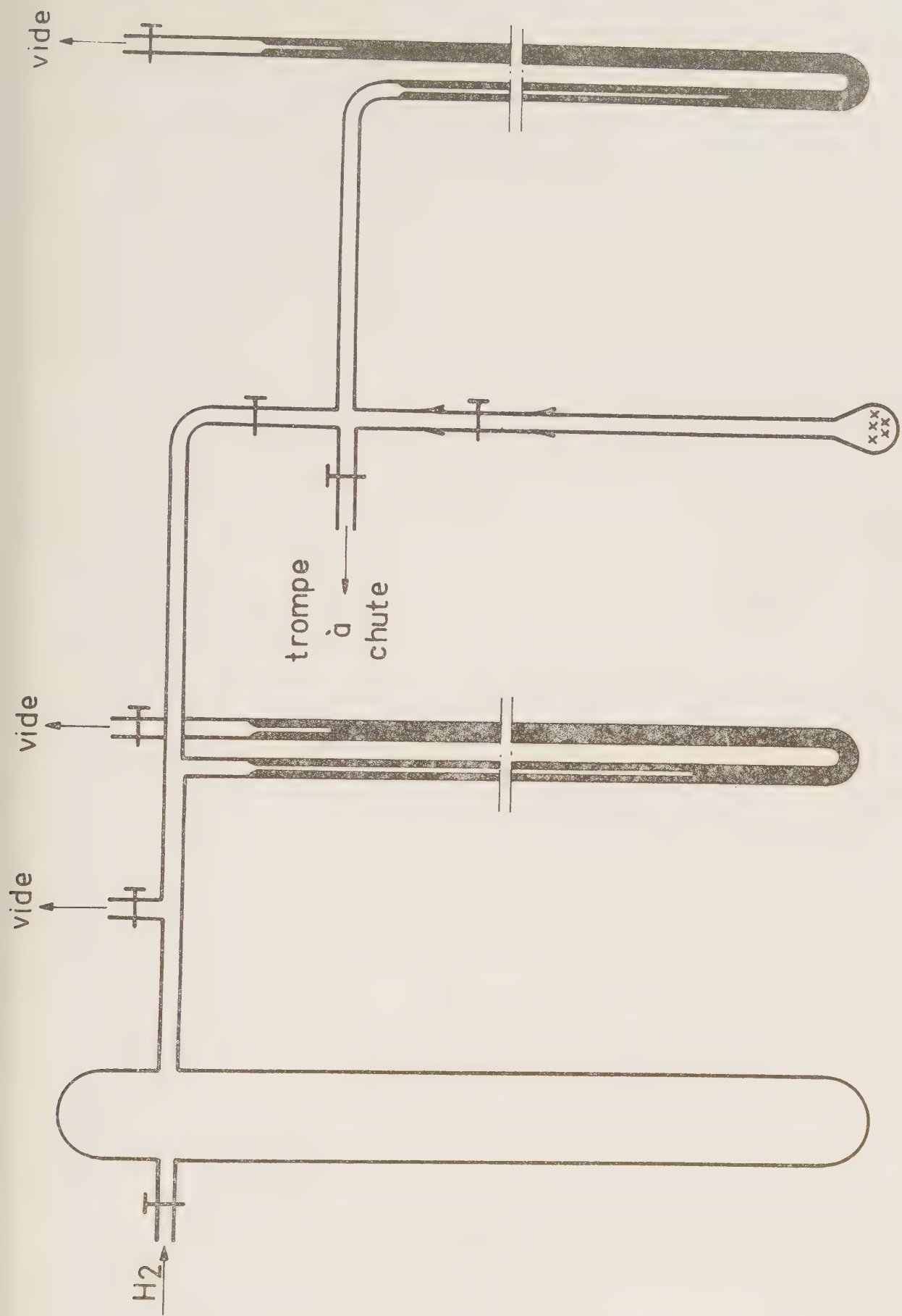


Figure 19 - Appareil de sorption des gaz

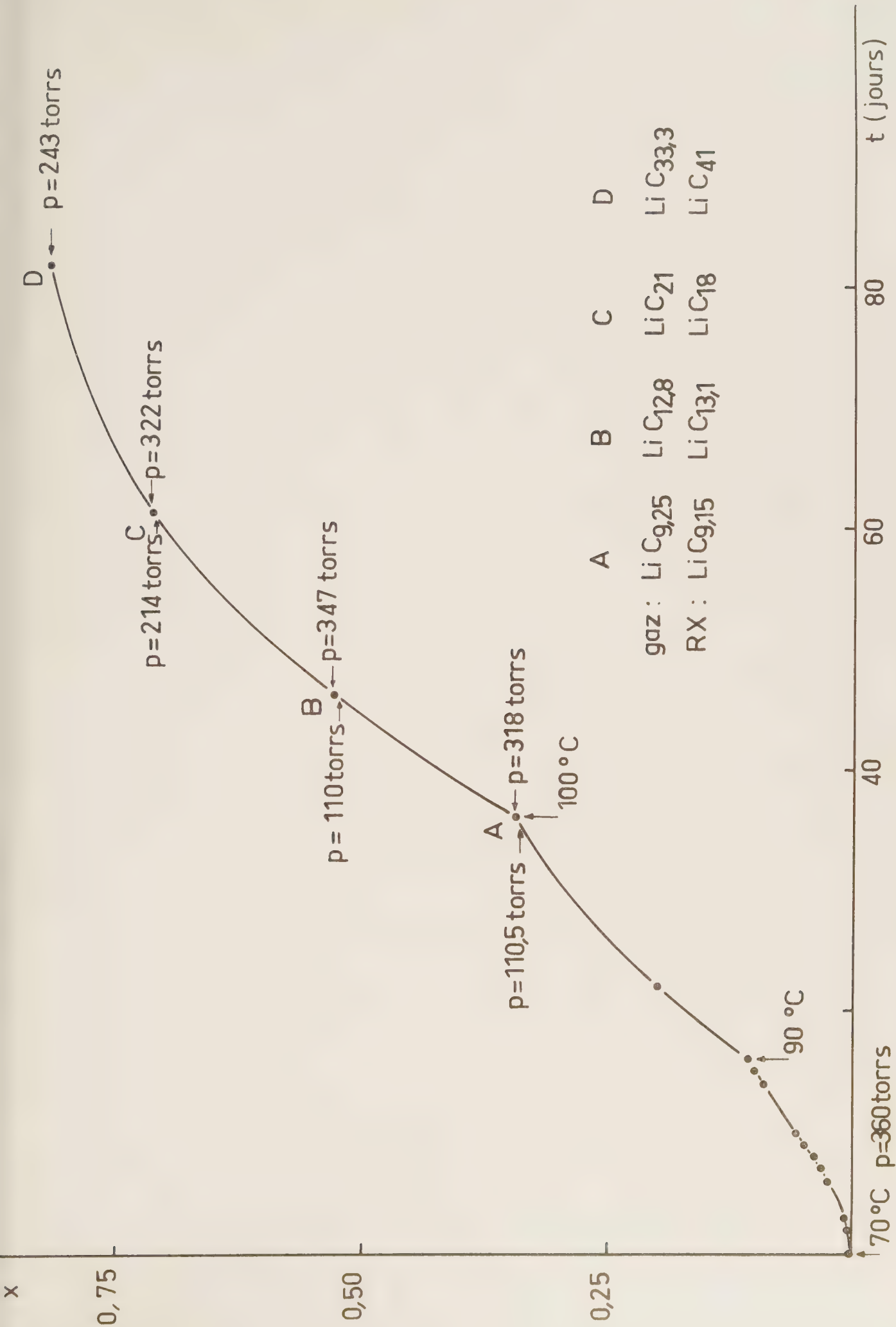


Figure 20 - Sorption d'hydrogène sur LiC_6

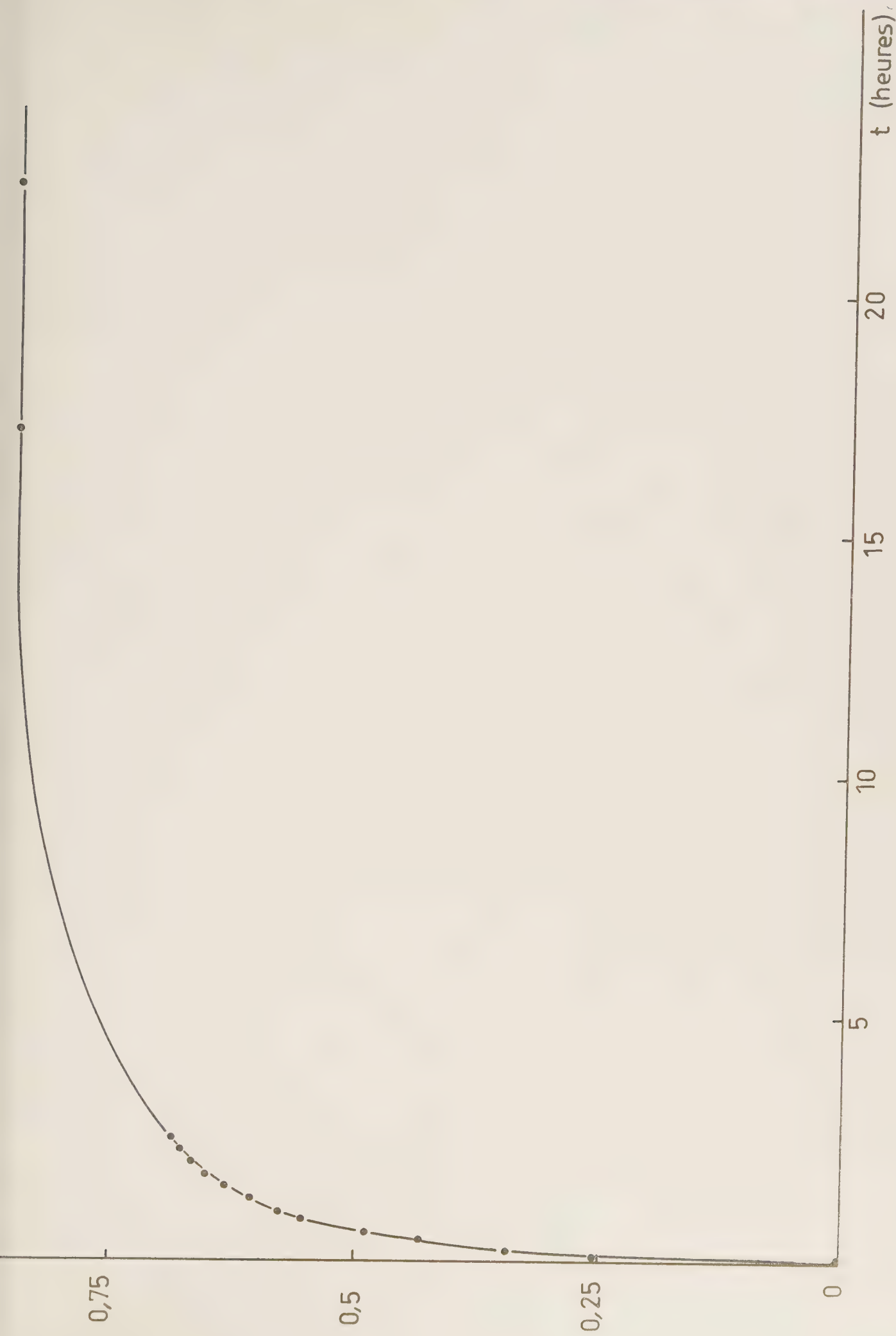


Figure 21 - Sorption d'azote sur LiC_6

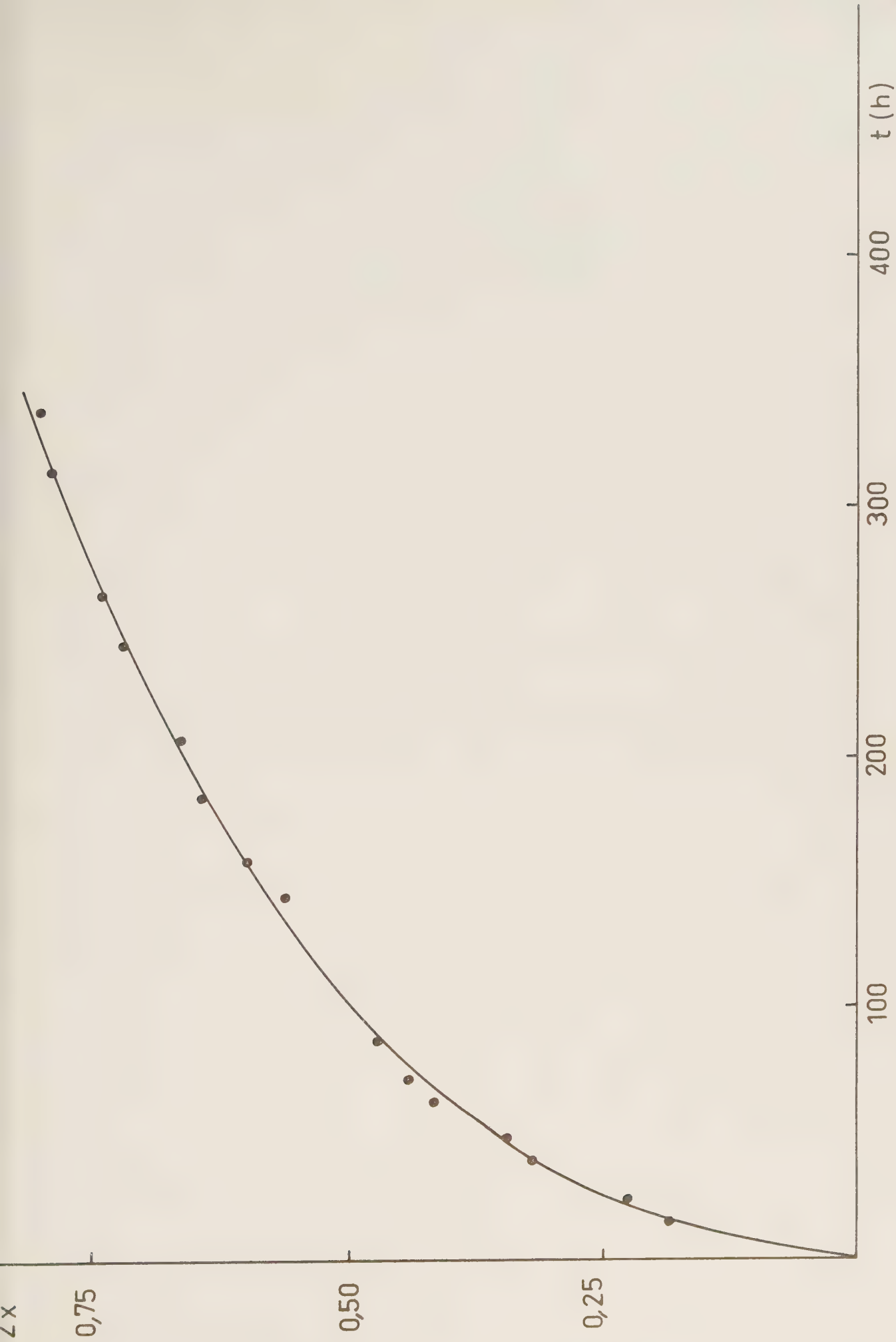


Figure 22 - Sorption d'oxygène sur LiC_6

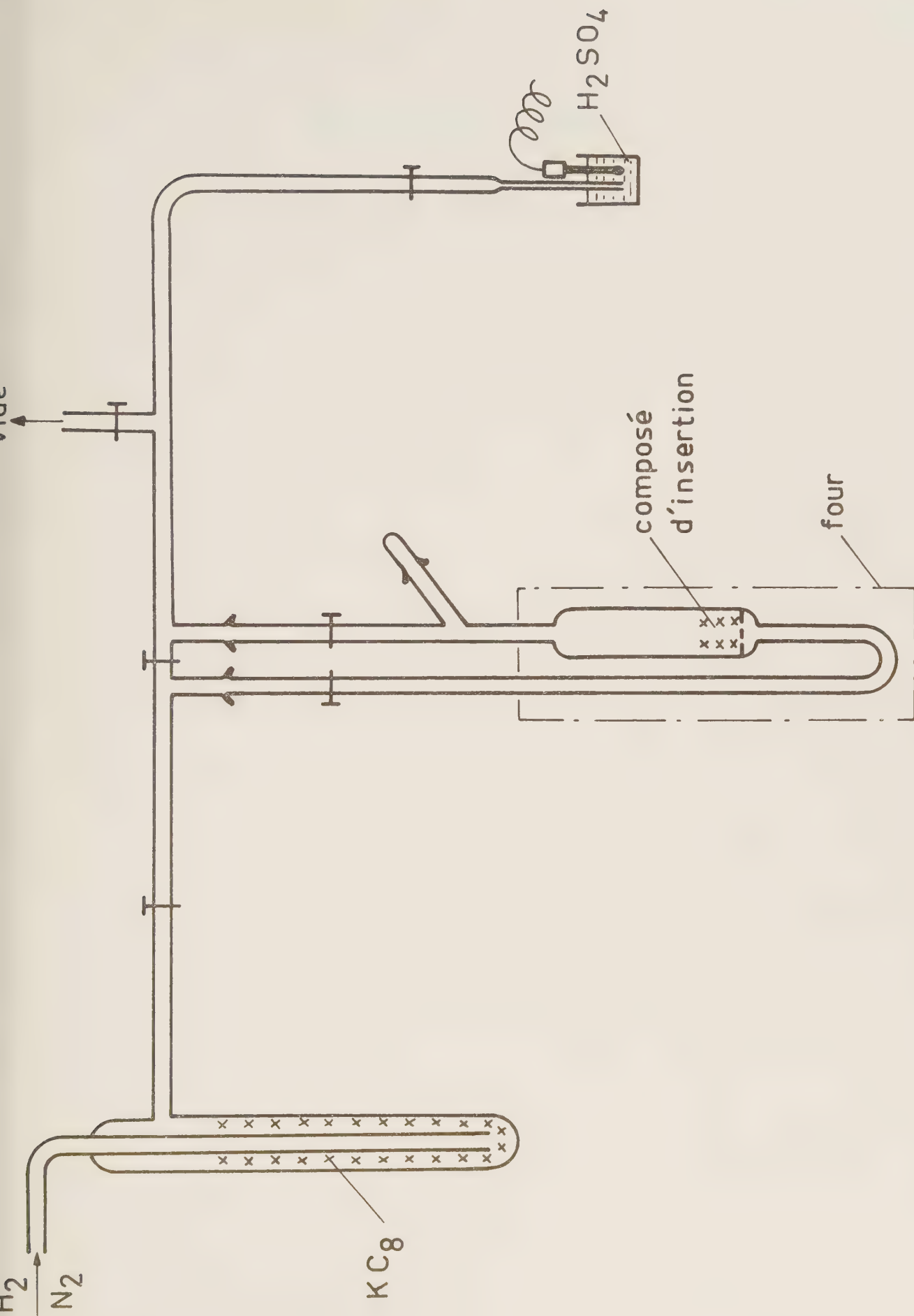


Figure 23 - Catalyse de l'ammoniac

NOM DE L'ETUDIANT : GUERARD Daniel

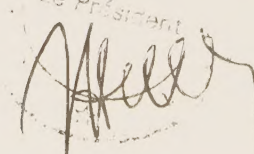
NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 11 Décembre 1973

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

Le Président

J.R. HELLUY

